Diss. Caen. 1960

SYNTHÈSE

DE

QUELQUES DITHIOLE-1,2 THIONES-3

SUBSTITUÉES

PAR UN RADICAL HÉTÉROCYCLIQUE

ALAIN PFISTER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547014_0021

T H E S E

Présentée

à la Faculté des Sciences
de l'Université de CAEN

pour obtenir

le grade de Docteur de Troisième Cycle
de Chimie Organique Structurale

par

Alain PFISTER

Ingénieur-Chimiste

Licencié ès-Sciences

THESE - Synthèse de quelques dithiole-1,2 thiones-3 substituées par un radical hétérocyclique.

Soutenue le 30 Juin 1960

JURY - M. N.LOZAC'H, Doyen, Président
M. J.VIALLE, Examinateur
M. J.M. CONIA, Examinateur

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE CAEN
FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1960-1961

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM.	LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique Générale)
	APERY	Professeur (Calcul différentiel et intégral)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Assesseur, Professeur (Zoologie)
	COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
	BACHELET	Professeur (Chimie)
	MALLIAVIN	Professeur (Mathématiques)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	PHAM	Professeur (Mathématiques)
	GIACOMO	Professeur (Physique)
	REY	Professeur (Zoologie)
	MONIER	Professeur (Minéralogie)
	CONIA	Professeur (Chimie)
	PAREYN	Professeur (Géologie)
	ROMANET	Professeur (Chimie)
	BINET	Professeur sans chaire (Botanique)
	NATAF	Professeur sans chaire (Mathématiques)
	THUREAU	Professeur sans chaire (Electronique)
	DOGUET	Maître de Conférences (Biologie Végétale)
	CABANNES	Maître de Conférences (Physique)
	RYBAK	Maître de Conférences (Physiologie Animale)
	MABBOUX-STROMBERG	Maître de Conférences (Physique)
	GIRAULT	Maître de Conférences (Mathématiques)
	SCHAAL	Maître de Conférences (Chimie)
	GEFFROY	Maître de Conférences (Mathématiques)
	BARRAT	Maître de Conférences (Physique)
	BERNARD	Maître de Conférences (Chimie)
	LEGROS	Maître de Conférences (Physique)
	GAULT	Maître de Conférences (Chimie)
	SALMON	Maître de Conférences (Physique)
Mle	DEMEUSY	Maître de Conférences (Biologie)
MM.	MOLLIER	Maître de Conférences (Chimie)
	PINAZZI	Maître de Conférences (Chimie)
	GRAF	Maître de Conférences (Physique)
	KAUFFMANN	Maître de Conférences (Microbiologie)
Mme	CONNES	Maître de Conférences (Physique)
M.	CAUCAL	Secrétaire Principal des Facultés.

A Monsieur le

Professeur J. VIALLE

A mes Parents

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie de l'Université de Caen sous la direction de Monsieur le Professeur J. VIALLE.

Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude pour l'aide constante qu'il m'a apportée et la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

Ma reconnaissance va aussi à Monsieur le Doyen N. LOZAC'H pour l'intérêt qu'il a toujours porté à cette étude.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur R. ROMANET qui a bien voulu m'autoriser à faire déterminer dans son service les spectres ultra-violets cités, ainsi que Monsieur le Professeur J.M. CONIA qui a accepté d'examiner ce travail.

J'exprime également ma sincère reconnaissance à Monsieur A. THUILLIER dont les conseils et l'expérience m'ont été précieux.

Je remercie enfin tous mes camarades et le personnel des différents services pour leur aimable collaboration.

INTRODUCTION

Les dithiole-1,2 thiones-3 sont des composés hétérocycliques de formule générale I qui ont fait l'objet de nombreuses études au cours des dix dernières années.

La présence du cycle dithiolique et de la fonction thione a été établie initialement par dégradation (29) puis confirmée par synthèse (37).

La plus grande partie des travaux publiés dans le domaine de ces composés concerne la description de méthodes permettant de les obtenir. On trouvera un exposé général de cette question dans un article récent de N. LOZAC'H (30) et nous nous bornerons à rappeler ici les principaux procédés de préparation des dithiole-1,2 thiones-3.

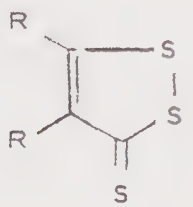
On peut en retenir quatre :

1 - Action du soufre, en présence d'une base organique sur des hydrocarbures aromatiques substitués par un groupe isopropyle (10).

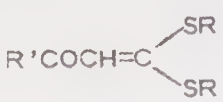
2 - Action du soufre sur des composés éthyléniques (28, 31, 40, 41).

3 - Action du pentasulfure de phosphore ou d'un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore sur des cétones (27) ou des esters β-cétoniques (26, 41, 42).

4 - Action du pentasulfure de phosphore sur des dimercapto-3,3 propène-2 ones-1 (II, R = H) ou leurs dérivés alcoylés sur le soufre (II, R = alcoyle) (43).



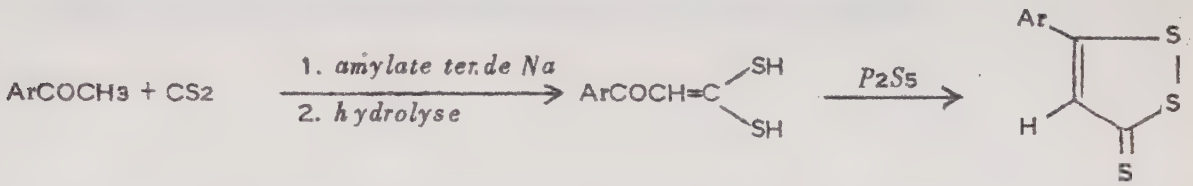
I



II

L'avantage essentiel des trois premières méthodes de préparation est leur simplicité. Le produit de départ est facilement accessible, souvent commercial, et la préparation ne comporte qu'une étape. Le rendement est variable ; il peut atteindre 20 à 25 %, mais est souvent plus faible.

La quatrième méthode permet d'accéder aux dithiolethiones en deux étapes à partir des cétones. Elle a été étudiée par A. THUILLIER et J. VIALLE (43) dans le cas de l'acétophénone et de ses dérivés de substitution sur le noyau. On prépare d'abord la dimercaptopropénone II par action du sulfure de carbone sur la cétone en présence d'un alcoolate tertiaire alcalin. Ce composé est isolé, puis traité dans le xylène par du pentasulfure de phosphore pulvérisé.



On obtient ainsi une aryl-5 dithiole-1,2 thione-3, avec un rendement de 50 à 75 % par rapport à la cétone de départ. Cette dernière méthode semble donc particulièrement avantageuse.

L'objet de ce travail est son utilisation pour préparer quelques dithiole-1,2 thiones-3 substituées en 5 par des radicaux hétérocycliques : thiophéniques, furanniques, pyridiniques. Les résultats obtenus ont été groupés dans les trois chapitres suivants :

I - Condensation du sulfure de carbone sur l'acétyl-2 thiophène, préparation de quelques dérivés de la dimercapto-3,3 thiényl-1 propène-2 one-1, préparation de la thiényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

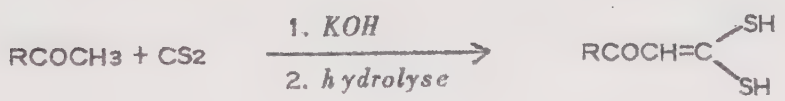
II - Préparation de dithiole-1,2 thiones-3 substituées en 5 par un noyau thiophénique.

III - Préparation de dithiole-1,2 thiones-3 substituées en 5 par un noyau furannique ou pyridinique.

CHAPITRE PREMIER

CONDENSATION DU SULFURE DE CARBONE SUR L'ACETYL-2 THIOPHENE

C. KELBER (24) puis C. KELBER et A. SCHWARZ (25) ont étudié la condensation du sulfure de carbone sur trois méthylcétones I : l'acétophénone, la *p.* -méthylacétophénone et l'acétothiénone. La réaction est effectuée dans un excès de sulfure de carbone en présence de potasse pulvérisée ; elle conduit aux dimercapto-3,3 propène-2 ones-1 correspondantes II. Les rendements, indiqués dans les deux premiers cas seulement, sont de 20 % et de 12 à 16 %.



Ia R = C_6H_5 — IIa *Rdt* = 20 %

Ib R = *p.*$CH_3C_6H_4$ — IIb *Rdt* = 12-16 %

Ic R = *thiényle-2* — IIc *Rdt* = 40 % *(en produit brut)*

A. THUILLIER et J. VIALLE ont montré qu'il était préférable de réaliser cette réaction en utilisant comme agent de condensation un alcoolate tertiaire alcalin. L'amylate tertiaire de sodium, qui est soluble dans le benzène (7) permet d'opérer en milieu homogène et d'obtenir la dimercapto-3,3 phényl-1 propène-2 one-1 ou ses analogues substitués sur le noyau avec un rendement de 80 % (43).

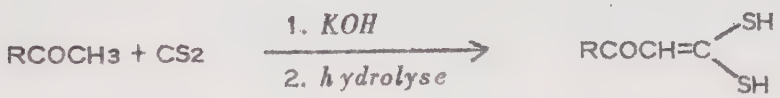
En utilisant cette méthode avec l'acétyl-2 thiophène nous avons obtenu la dimercapto-3,3(thiényl-2)-1 propène-2 one-1 IIc avec un rendement de 80 %.

C'est un composé fragile qui s'altère facilement à l'air et par chauffage. On peut l'alcoyler sur le soufre par l'intermédiaire de son sel de sodium. Les dérivés du type III ainsi obtenus sont bien cristallisés et parfaitement stables.

CHAPITRE PREMIER

CONDENSATION DU SULFURE DE CARBONE SUR L'ACETYL-2 THIOPHENE

C. KELBER (24) puis C. KELBER et A. SCHWARZ (25) ont étudié la condensation du sulfure de carbone sur trois méthylcétones I : l'acétophénone, la *p.* -méthylacétophénone et l'acétothiénone. La réaction est effectuée dans un excès de sulfure de carbone en présence de potasse pulvérisée ; elle conduit aux dimercapto-3,3 propène-2 ones-1 correspondantes II. Les rendements, indiqués dans les deux premiers cas seulement, sont de 20 % et de 12 à 16 %.



Ia R = C_6H_5 — IIa *Rdt* = 20 %

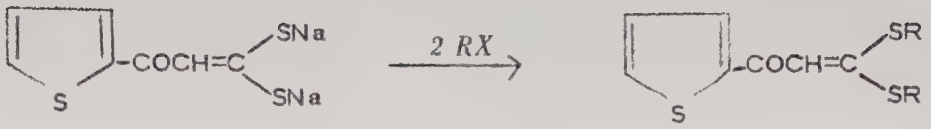
Ib R = *p.*$CH_3C_6H_4$ — IIb *Rdt* = 12-16 %

Ic R = *thiényle-2* — IIc *Rdt* = 40 % (*en produit brut*)

A. THUILLIER et J. VIALLE ont montré qu'il était préférable de réaliser cette réaction en utilisant comme agent de condensation un alcoolate tertiaire alcalin. L'amylate tertiaire de sodium, qui est soluble dans le benzène (7) permet d'opérer en milieu homogène et d'obtenir la dimercapto-3,3 phényl-1 propène-2 one-1 ou ses analogues substitués sur le noyau avec un rendement de 80 % (43).

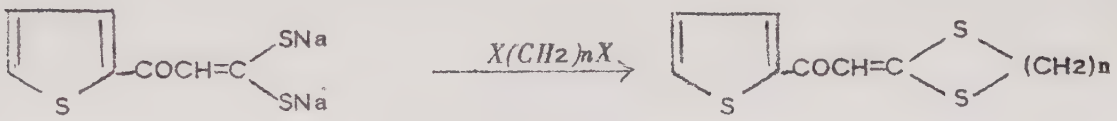
En utilisant cette méthode avec l'acétyl-2 thiophène nous avons obtenu la dimercapto-3,3(thiényl-2)-1 propène-2 one-1 IIc avec un rendement de 80 %.

C'est un composé fragile qui s'altère facilement à l'air et par chauffage. On peut l'alcoyler sur le soufre par l'intermédiaire de son sel de sodium. Les dérivés du type III ainsi obtenus sont bien cristallisés et parfaitement stables.



IIc IIIa. b. c. d

En utilisant comme alcoylant un dérivé dihalogéné on obtient un hétérocycle contenant deux atomes de soufre.



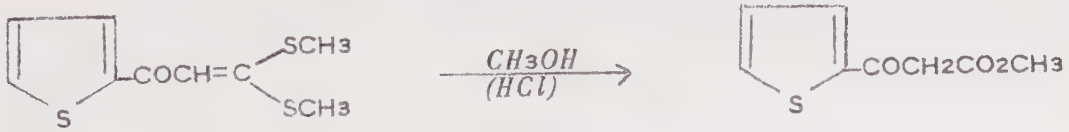
IIc IIIe,f

Nous avons obtenu les composés suivants :

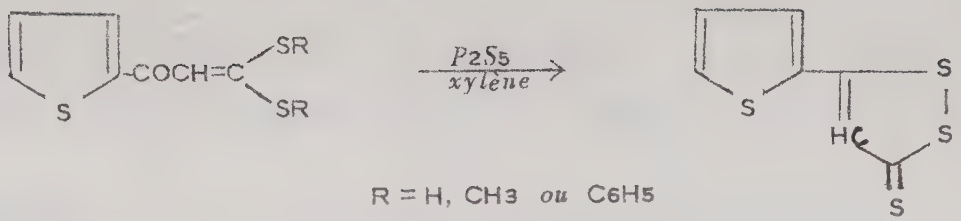
IIIa	$R = CH_3$	bis(méthylthio)-3,3(thiényl-2)-1 propène-2 one-1
IIIb	$R = CH_2C_6H_5$	bis(benzylthio)-3,3(thiényl-2)-1 propène-2 one-1
IIIc	$R = CH_2CO_2Et$	bis(éthoxycarbonylméthylthio)-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1
IIId	$R = COC_6H_5$	bis(benzoylthio)-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1
IIIe	$n = 2$	éthylènedithio-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1
IIIf	$n = 3$	triméthylènedithio-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Les composés IIIa et IIId avaient été préparés par C. KELBER et A. SCHWARZ (25).

Par chauffage à reflux dans l'alcool méthylique en présence d'acide chlorhydrique, la bis(méthylthio)-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1, IIIa, conduit au thénoylacétate de méthyle.



Par action du pentasulfure de phosphore sur une solution de dimercapto-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1 dans le xylène on obtient la thiényl-5 dithiole-1,2 thione-3 déjà décrite par J. TESTE (41). Le rendement, calculé d'après l'acétylthiophène de départ est de 60 %. On obtient la même dithiolethione en traitant par le pentasulfure de phosphore les dérivés alcoylés IIIa et IIIe.



R = H, CH_3 *ou* C_6H_5

PARTIE EXPERIMENTALE

Ic - Acétyl-2 thiophène. Préparé par acétylation du thiophène par le chlorure stannique (35), c'est un liquide incolore.

$Eb_{13} = 95-96°$ Rdt = 80 %

IIc - Dimercapto-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Amylate tertiaire de sodium. On prépare une solution 2N d'amylate tertiaire de sodium en chauffant à reflux jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène (3 h environ) un mélange de 88 g d'alcool amylique et de 500 cm³ de benzène en présence de 30 g de sodium en fil. La solution d'amylate peut être conservée pendant plusieurs jours, en flacon bouché et de préférence en présence d'un excès de sodium. Elle reste incolore. Elle peut être dosée par acidimétrie. Pour réaliser la condensation décrite ci-dessous, on prélève par décantation le volume nécessaire de solution d'amylate.

Condensation du sulfure de carbone sur l'acétyl-2 thiophène. On réalise cette réaction sur 0,1 mol. g de cétone. On refroidit à l'aide d'un bain d'eau glacée une solution benzénique de 0,2 mol. g d'amylate tertiaire de sodium, puis on lui ajoute, lentement et en agitant, un mélange de 0,1 mol. g de cétone (12,6 g) et de 0,1 mol. g de sulfure de carbone (7,6 g). Le mélange réactionnel se colore immédiatement en rouge et on note une légère élévation de la température. Le sel de sodium de la dimercaptopropénone attendue précipite. Après quelques heures de repos, on reprend par l'eau qui dissout le dérivé sodé. La couche aqueuse est décantée, extraite à l'éther puis séparée. Par acidification à l'acide sulfurique dilué glacé, on libère la dimercapto-propénone qui est extraite à l'éther. On sèche sur chlorure de calcium puis évapore le solvant. Le résidu cristallise immédiatement. Les cristaux sont lavés à plusieurs reprises avec de l'éther de pétrole.

Cristaux rouge-orange. F = 94-95°. Rdt = 80 %.

Analyse : $C_7H_6OS_3$: Calc. % : C 41,55 H 2,99
Tr. : 41,51 2,78.

Ce composé avait déjà été obtenu par C. KELBER et A. SCHWARZ (25).

ALCOYLATION DE LA DIMERCAPTO-3,3 (THIENYL-2)-1 PROPENE-2 ONE-1.

Mode opératoire général - On prépare une suspension de 0,1 mol.g de dérivé sodé de la (thiényl-2)-1 propène-2 one-1 dans 300 cm^3 environ de benzène. On refroidit ce mélange par un bain de glace et on lui ajoute goutte à goutte et en agitant 0,2 équivalent d'agent alcoylant (sulfate d'alcoyle, halogénure ou dihalogénure d'alcoyle). L'agitation est maintenue pendant six à huit heures après la fin de l'addition, le mélange réactionnel revenant pendant ce temps à la température ambiante. Au cours de la réaction la coloration rouge du dérivé sodé disparait pour faire place à une teinte jaune orangé. Le sodium précipite sous forme d'halogénure ou de méthosulfate.

Pour séparer le produit formé, on reprend par 300 cm^3 d'eau et sépare la couche benzénique. Cette dernière est lavée à la soude à 10 %, à l'eau jusqu'à neutralité, puis séchée sur chlorure de calcium et concentrée. Le dérivé alcoylé, qui cristallise par refroidissement est relativement pur. Le rendement indiqué a été déterminé à ce stade.

L'échantillon pour analyse dont le point de fusion est supérieur de 1 à 2° à celui du produit brut précédent a été purifié par chromatographie sur alumine, suivie de cristallisations dans un solvant convenable.

Produits obtenus.

IIIa - Bis(méthylthio)3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Préparé par action du sulfate ou de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de la dimercaptopropénone.

L'échantillon analysé a été purifié par filtration sur alumine (éluant : benzène 50 %, éther de pétrole 50 %), puis cristallisé dans un mélange benzène-éther de pétrole.

Cristaux jaunes. F = 96,5°. Rdt = 70 %.

Analyse : $C_9H_{10}OS_3$: Calc. % : C 46,92 H 4,38
Tr. : 46,85 4,26.

Ce composé avait été préparé par C. KELBER et A. SCHWARZ (25) par action de l'iodure de méthyle sur une solution de dérivé sodé de la dimercaptopropénone dans l'alcool méthylique. En utilisant cette méthode, nous avons obtenu la bis-(méthylthio)3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1 avec un rendement de 39 %.

Méthanolyse de la bis(méthylthio)-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

On chauffe à reflux pendant 4 heures une solution de 7 g de IIIa dans 250 cm^3 d'alcool méthylique. Pendant la durée de l'ébullition, on fait passer dans le mélange un courant d'acide chlorhydrique sec. Après refroidissement on étend avec un litre d'eau puis extrait à l'éther. La couche éthérée est séparée, lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de sodium et concentrée. Il reste une fraction huileuse qui cristallise dans l'éther de pétrole refroidi à -20°. Les cristaux blancs obtenus sont essorés rapidement, lavés à l'éther de pétrole froid puis cristallisés dans un mélange éther-éther de pétrole. Ils présentent les caractéristiques du thénoylacétate de méthyle.

F = 26-27°. Littérature Eb_3 = 133-134° (23).

Analyse : $C_8H_8O_3S$	: Calc. %	: C 52,16	H 4,38
	Tr.	: 52,12	4,34.

IIIb - Bis(benzylthio)3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Préparé par action du chlorure de benzyle sur le dérivé sodé de la dimercaptopropénone.

L'échantillon pour analyse est purifié par chromatographie sur alumine (éluant : benzène 50 %, éther de pétrole 50 %) suivie de deux cristallisations dans l'éther.

Cristaux jaunes. F = 125°. Rdt = 48 %.

Analyse : $C_{21}H_{18}OS_3$	: Calc. %	: C 65,93	H 4,74
	Tr.	: 66,05	4,67.

IIIc - Bis(éthoxycarbonylméthylthio)-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Préparé par action du bromacétate d'éthyle sur le sel de sodium de la dimercaptopropénone.

L'échantillon analysé est purifié par ébullition dans l'alcool éthylique en présence de noir animal, puis cristallisé deux fois dans l'alcool éthylique et une fois dans le cyclohexane.

Cristaux jaunes. F = 59°. Rdt = 64 %.

Analyse : $C_{15}H_{18}O_5S_3$	: Calc. %	: C 48,11	H 4,84
	Tr.	: 48,30	4,90.

IIId - Bis(benzoylthio)-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Préparé par action du chlorure de benzoyle sur le dérivé sodé de la dimercaptopropénone.

L'échantillon analysé est cristallisé deux fois dans l'alcool éthylique et deux fois dans l'éther.

Cristaux jaunes. F = 122-123°. Rdt = 50 %.

Analyse : $C_{24}H_{14}O_3S_3$	: Calc. %	: C	61,44	H 3,44
	Tr.	:	61,45	3,40.

Ce composé avait été obtenu par C. KELBER et A. SCHWARZ (25) par la méthode de SCHOTTEN-BAUMANN. Ils indiquent un rendement quantitatif et un point de fusion de 118,5°.

IIIe - (Ethylènedithio)-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Préparé par action du dibromo-1,2 éthane sur le dérivé sodé de la dimercaptopropénone.

L'échantillon analysé est purifié par filtration sur alumine (éluant : benzène 50 % ; éther de pétrole 50 %) puis deux cristallisations dans l'éther.

Cristaux jaunes. F = 134°. Rdt = 50 %.

Analyse : $C_9H_8OS_3$	: Calc. %	: C	47,34	H 3,53
	Tr.	:	47,45	3,44.

IIIf - (Triméthylènedithio)-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Préparé par action du dibromo-1,3 propane sur le dérivé sodé de la dimercaptopropénone.

L'échantillon analysé est purifié par ébullition dans l'alcool en présence de noir animal, puis cristallisé deux fois dans l'alcool éthylique et une fois dans le cyclohexane.

Cristaux jaunes. F = 93°. Rdt = 67 %.

Analyse : $C_{10}H_{10}OS_3$	: Calc. %	: C	49,55	H 4,16
	Tr.	:	49,65	3,99.

IV - (Thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3.

On porte à l'ébullition une suspension bien agitée de 15 g de pentasulfure de phosphore pulvérisé dans 250 cm³ de xylène, et on lui ajoute en dix minutes environ une solution de 5 g de dimercaptopropénone IIc dans 50 cm³ de xylène. La réaction est exothermique ; le mélange prend une coloration rouge foncé et on note un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré. Après la fin de l'addition on maintient le reflux pendant vingt cinq minutes. Après refroidissement vers 70°, on décante la solution xylénique qui est devenue rouge foncé . Il reste dans le ballon un résidu brun noir qui est extrait au xylène bouillant. Les solutions xyléniques sont réunies, et après refroidissement complet diluées avec leur volume d'éther. On filtre le léger précipité qui se forme, et on lave le filtrat à la soude diluée puis à l'eau jusqu'à neutralité ; on sépare la phase organique et on la sèche sur chlorure de calcium. La thiényl-5 dithiole-1,2 thione-3 qu'elle contient est précipitée par addition d'une solution de chlorure mercurique dans l'acétone. Le complexe jaune qui se forme est filtré, lavé à l'éther. On régénère la dithiolethione en décomposant le précipité précédent par une solution aqueuse de sulfure de sodium. Le composé organique libéré est extrait au benzène. La phase benzénique est lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée et concentrée. On obtient des cristaux rouges qui sont purifiés par cristallisation dans le cyclohexane puis dans l'alcool.

F = 128°. Rdt = 60 %.

Analyse : $C_7H_4S_4$	:	Calc. %	: C 38,85	H 1,86
		Tr.	: 39,10	1,88.

Ce composé avait déjà été obtenu par action du soufre sur le (thiényl-2)-1 propène (41), du pentasulfure de phosphore sur le (thénoyl-2) acétate d'éthyle (41) et par (5).

Nous avons obtenu le même produit en traitant par le pentasulfure de phosphore deux dérivés alcoylés de la dimercapto-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1. la (bisméthylthio)-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1 et l'(éthylènedithio)-3,3 thiényl-2,1 propène-2 one-1. Le mode opératoire est identique à celui qui est décrit plus haut.

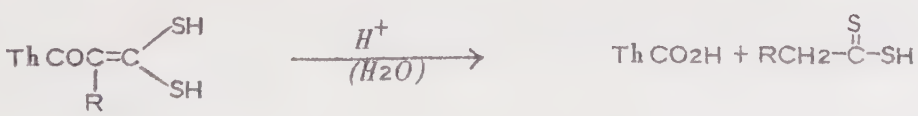
CHAPITRE II

PREPARATION DE QUELQUES DITHIOLE-1,2 THIONES-3 SUBSTITUEES EN 5 PAR UN HETEROCYCLE THIOPHENIQUE.

On peut reproduire en partant d'un acylthiophène de formule générale (I), dans laquelle Th désigne un radical hétérocyclique thiophénique éventuellement substitué, les réactions que nous venons de décrire dans le cas de l'acétyl-2 thiophène.

I II

La cétone (I) se condense très régulièrement sur le sulfure de carbone en présence d'amylate tertiaire de sodium dans le benzène pour donner le dérivé sodé de la dimercapto-3,3 propène-2 one-1 (II). Par hydrolyse on peut obtenir la dimercaptopropénone (III) elle-même, mais il est difficile de l'isoler à l'état pur et elle s'altère rapidement. Il semble même, mais ce point n'a pas été étudié particulièrement qu'elle soit coupée, en milieu acide, en acide thénoïque (IV) et acide dithiocarboxylique (V).



III IV V

Une réaction analogue a été observée en série aromatique (44).

C'est pourquoi, nous avons alcoylé directement le dérivé sodé (II), par l'iodure ou le sulfate de méthyle, le chlorure de benzyle, ou le dibromo-1,2 éthane.

Par action du pentasulfure de phosphore sur la dimercaptopropénone (III) (produit brut) ou sur la bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1 on obtient avec un bon rendement la dithiole-1,2 thione-3 correspondante. Nous avons ainsi obtenu douze dithiole-1,2 thiones-3 substituées en 5 par un radical thiophénique. Ce sont les suivantes :

1 - (chloro-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3.

2 - (bromo-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3.

3 - (iodo-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3.

4 - (méthyl-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3.

5 - (éthyl-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3.

6 - (diméthyl-3,4 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3.

7 - (diméthyl-2,5 thiényl-3)-5 dithiole-1,2 thione-3.

8 - méthyl-4 (thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3.

9 - méthyl-4 (méthyl-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3.

10 - méthyl-4 (diméthyl-3,4 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3.

11 - éthyl-4 (thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3.

12 - octyl-4 (thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3.

PARTIE EXPERIMENTALE.

A. PREPARATION DES CETONES DE DEPART.

Ces composés sont obtenus par réaction de Friedel et Crafts entre un carbure thiophénique et un acylant (acide, anhydride d'acide ou chlorure d'acide) en présence d'un catalyseur convenable (chlorure d'aluminium, chlorure stannique, fluorure de bore, acide phosphorique). Les préparations effectuées étaient décrites dans la littérature. Nous donnons simplement quelques indications permettant de retrouver les détails expérimentaux correspondants.

I,a - Acétyl-2 chloro-5 thiophène - Le chloro-2 thiophène est préparé d'après (6) :

Eb = 127-128°. Rdt = 42 %.

Il est ensuite acétylé en présence de chlorure stannique (35). Solide blanc.

F = 46°. Eb_{13} = 106°. (19). Rdt = 68 %.

II,a - Acétyl-2 bromo-5 thiophène - On prépare le bromo-2 thiophène d'après (16). Il est acétylé par l'anhydride acétique en présence d'acide phosphorique.

Solide blanc. F = 95°. (18). Rdt = 55 %.

III,a - Acétyl-2 iodo-5 thiophène - L'iodo-2 thiophène est préparé d'après (17). C'est un liquide. Eb_{13} = 70°. Rdt = 77 %.

En l'acétylant par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure stannique on obtient un solide blanc (14).

F = 129°. Rdt = 45 %.

IV,a - Acétyl-2 méthyl-5 thiophène - Le méthyl-2 thiophène est acétylé à l'aide de chlorure d'acétyle en présence de chlorure stannique, on obtient l'acétyl-2 méthyl-5 thiophène (18).

Cristaux blancs. F = 27°. Rdt = 78 %.

V,a - Acétyl-2 éthyl-5 thiophène - L'éthyl-2 thiophène est acétylé par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure stannique, on obtient l'acétyl-2 éthyl-5 thiophène.

Liquide incolore. Eb_{13} = 115°. (13). Rdt = 70 %.

VI,a - Acétyl-2 diméthyl-3,4 thiophène - Le diméthyl-3,4 thiophène est obtenu à partir du diméthyl-2,3 butadiène (45) selon le procédé décrit par J.TESTE et N.LOZAC'H (41) qui est une modification du mode opératoire de SHEPARD, HENNE et MIDGLEY (39). Il est ensuite acétylé par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure stannique. L'acétyl-2 diméthyl-3,4 thiophène est un liquide incolore.

Eb_{13} = 114-117°. Rdt = 81 %.

VII,a - Acétyl-3 diméthyl-2,5 thiophène - Il est obtenu par acétylation du diméthyl-2,5 thiophène (produit commercial) par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure stannique. C'est un liquide incolore (15).

Eb_{13} = 100°. Rdt = 81 %.

VIII,a - Propionyl-2 thiophène.- Préparé par action de l'anhydride propionique sur le thiophène en présence d'éthérate de fluorure de bore, c'est un liquide incolore (21).

Eb_{12} = 102°. Rdt = 70 %.

On peut également l'obtenir par action de l'acide propionique sur le thiophène en présence d'acide phosphorique (20). Le rendement n'est alors que de 27 %.

IX,a - Méthyl-5 propionyl-2 thiophène - Obtenu par action de l'anhydride propionique sur le méthyl-2 thiophène en présence d'éthérate de fluorure de bore, selon le procédé décrit par (9).

Eb_5 = 105-106°. Rdt = 65 %.

X,a - Diméthyl-3,4 propionyl-2 thiophène.- Obtenu par action de l'anhydride propionique sur le diméthyl-3,4 thiophène en présence d'éthérate de fluorure de bore selon le procédé décrit par (9). Cette cétone n'est pas décrite dans la littérature. On obtient des cristaux blancs qui sont recristallisés dans l'éther de pétrole.

F = 49°. Rdt = 65 %.

Analyse : $C_9H_{12}OS$	: Calc. %	: C 64,24	H 7,19
	Tr.	: 64,16	7,01.

La semicarbazone, cristallisée dans un mélange eau-alcool éthylique, fond à 145°.

Analyse : $C_{10}H_{15}N_3OS$	: Calc. %	: C 53,30	H 6,71
	Tr.	: 53,68	6,74.

XI,a - Butyryl-2 thiophène - On l'obtient par condensation de l'acide butyrique sur le thiophène en présence d'anhydride phosphorique. C'est un liquide incolore (19).

$Eb_{13} = 114°$. Rdt = 26 %.

XII,a - Décanoyl-2 thiophène - On le prépare par condensation de l'acide caprique et du thiophène en présence d'anhydride phosphorique (20). C'est un liquide incolore.

$Eb_{0,1} = 120°$. Rdt = 24 %.

B. BIS(METHYLTHIO)-3,3 PROPENE-2 ONES-1.

Mode opératoire général.

On refroidit par un bain de glace une solution benzénique d'amylate tertiaire de sodium contenant 0,2 mol.g d'alcoolate et 100 cm^3 environ de benzène. On lui ajoute lentement et en agitant un mélange de 0,1 mol.g d'acylthiophène et de 0,1 mol.g de sulfure de carbone dissous dans 100 cm^3 de benzène. Le mélange se colore immédiatement en rouge et on observe une légère élévation de la température.

On verse alors goutte à goutte en agitant 0,2 mol.g de sulfate de méthyle. On maintient l'agitation pendant six heures environ en laissant le mélange revenir à la température ambiante. La teinte rouge disparait peu à peu et la phase benzénique devient généralement jaune-orangé. On observe la formation d'un précipité de méthylsulfate de sodium.

On reprend ensuite par 300 cm^3 d'eau, et sépare la couche benzénique. Celle-ci est lavée à la soude diluée (10 %) puis à l'eau jusqu'à neutralité et enfin concentrée.

La bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1 cristallise en général immédiatement. Le produit brut est assez pur et le rendement a été déterminé à ce stade. Pour l'analyse, la purification est poursuivie. Elle comporte en général une filtration sur alumine, réalisée avec, comme éluant, un mélange en parties égales de benzène et d'éther de pétrole, suivie de cristallisations.

Les composés liquides sont purifiés par distillation sous vide. Le rendement est déterminé après la première distillation.

Composés obtenus.

I,b - Bis(méthylthio)-3,3 (chloro-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Cristallisée deux fois dans un mélange benzène-éther de pétrole. Cristaux jaunes.

F = 126°. Rdt = 53 %.

Analyse : $C_9H_9ClOS_3$: Calc. % : C 40,82 H 3,43
Tr. : 40,85 3,51.

II,b - Bis(méthylthio)-3,3 (bromo-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Cristallisée dans un mélange benzène-éther de pétrole. Cristaux jaunes.

F = 128°. Rdt = 45 %.

Analyse : $C_9H_9BrOS_3$: Calc. % : C 34,95 H 2,93
Tr. : 34,86 3,00.

III,b - Bis(méthylthio)-3,3 (iodo-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Purifiée par filtration sur alumine (éluant : benzène 50 %, éther de pétrole 50 %) et cristallisations dans un mélange benzène-éther de pétrole. Cristaux jaunes.

F = 122°. Rdt = 50 %.

Analyse : $C_9H_9IOS_3$: Calc. % : C 30,34 H 2,55
Tr. : 30,16 2,44.

IV,b - Bis(méthylthio)-3,3 (méthyl-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Purifiée par filtration sur alumine (éluant : benzène 50 %, éther de pétrole 50 %) et cristallisations dans un mélange benzène-éther de pétrole. Cristaux jaunes.

F = 122°. Rdt = 68 %.

Analyse : $C_{10}H_{12}OS_3$: Calc. % : C 49,14 H 4,95
Tr. : 49,07 4,92.

V,b - Bis(méthylthio)-3,3 (éthyl-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Purifiée par filtration sur alumine suivie de cristallisations dans l'acétate d'éthyle puis dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

F = 70°. Rdt = 73 %.

Analyse : $C_{11}H_{14}OS_3$: Calc. % : C 51,12 H 5,46
Tr. : 51,14 5,47.

VI,b - Bis(méthylthio)-3,3 (diméthyl-3,4 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Cristaux jaunes purifiés par deux cristallisations dans un mélange benzène-éther de pétrole.

F = 121°. Rdt = 72 %.

Analyse : $C_{11}H_{14}OS_3$: Calc. % : C 51,12 H 5,46
Tr. : 51,06 5,35.

VII,b - Bis(méthylthio)-3,3 (diméthyl-2,5 thiényl-3)-1 propène-2 one-1.

Cristallisée dans un mélange benzène-éther de pétrole, puis dans l'acétate d'éthyle. Cristaux jaunes.

F = 76°. Rdt = 60 %.

Analyse : $C_{11}H_{14}OS_3$: Calc. % : C 51,12 H 5,46
Tr. : 50,99 5,41.

VIII,b - Bis(méthylthio)-3,3 méthyl-2 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

C'est un liquide jaune, purifié par distillation.

$Eb_{0,2}$ = 128°. Rdt = 80 %.

Analyse : $C_{10}H_{12}OS_3$: Calc. % : C 49,14 H 4,95
Tr. : 49,42 5,14.

IX,b - Bis(méthylthio)-3,3 méthyl-2 (méthyl-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Liquide jaune clair purifié par distillation.

$Eb_{0,1}$ = 135°. Rdt = 70 %.

Analyse : $C_{11}H_{14}OS_3$: Calc. % : C 51,12 H 5,46
Tr. : 51,30 5,32.

X,b - Bis(méthylthio)-3,3 méthyl-2 (diméthyl-3,4 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Liquide jaune purifié par distillation.

$Eb_{0,1}$ = 140°. Rdt = 85 %.

Analyse : $C_{12}H_{16}OS_3$: Calc. % : C 52,90 H 5,92
Tr. : 53,13 5,74.

XI,b - Bis(méthylthio)-3,3 éthyl-2 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Liquide jaune purifié par distillation.

$Eb_{0,05}$ = 125 °. Rdt = 45 %.

Analyse : $C_{11}H_{14}OS_3$: Calc. % : C 51,12 H 5,46
Tr. : 51,04 5,29.

XII,b - Bis(méthylthio)-3,3 octyl-2 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Liquide jaune purifié par distillation.

$Eb_{0,1}$ = 169°. Rdt = 61 %.

Analyse : $C_{17}H_{26}OS_3$	:	Calc. %	:	C 59,60	H 7,65
		Tr.	:	59,45	7,41.

C. BIS(BENZYLTHIO)-3,3 PROPENE-2 ONES-1.

Mode opératoire général.

Ces composés sont obtenus comme ceux de la série précédente en traitant 0,1 mol.g de dérivé sodé de la dimercapto-propénone par 0,2 mol.g de chlorure de benzyle. Le produit cherché est isolé en procédant comme dans les préparations précédentes. Les composés obtenus sont des solides qui ont été purifiés par filtration sur alumine dans un mélange en parties égales de benzène et d'éther de pétrole, puis par cristallisations dans un solvant convenable.

Composés obtenus.

I,c - Bis(benzylthio)-3,3 (chloro-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Cristaux jaunes purifiés par filtration sur alumine suivie de deux cristallisations dans l'éther.

F = 131°. Rdt = 48 %.

Analyse : $C_{21}H_{17}ClOS_3$	:	Calc. %	:	C 60,48	H 4,11
		Tr.	:	60,37	4,00.

II,c - Bis(benzylthio)-3,3 (bromo-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Cristaux jaunes purifiés par filtration sur alumine suivie de deux cristallisations dans l'éther.

F = 141°. Rdt = 40 %.

Analyse : $C_{21}H_{17}BrOS_3$	:	Calc. %	:	C 54,65	H 3,71
		Tr.	:	54,67	3,82.

III,c - Bis(benzylthio)-3,3 (iodo-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Cristaux jaunes purifiés par filtration sur alumine, suivie de cristallisations dans l'acétate d'éthyle puis dans l'éther.

F = 144°. Rdt = 32 %.

Analyse : $C_{21}H_{17}IOS_3$: Calc. % : C 49,60 H 3,37
Tr. : 49,49 3,50.

IV,c - Bis(benzylthio)-3,3 (méthyl-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Cristaux jaunes purifiés par cristallisations dans l'acétate d'éthyle puis dans l'éther.

F = 112°. Rdt = 46 %.

Analyse : $C_{22}H_{20}OS_3$: Calc. % : C 66,62 H 5,08
Tr. : 66,36 4,91.

V,c - Bis(benzylthio)-3,3 (éthyl-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Cristaux jaunes purifiés par filtration sur alumine puis cristallisations dans l'acétate d'éthyle et dans un mélange benzène-éther de pétrole.

F = 108°. Rdt = 50 %.

Analyse : $C_{23}H_{22}OS_3$ Calc. % : C 67,27 H 5,40
Tr. : 67,28 5,37.

VI,c - Bis(benzylthio)-3,3 (diméthyl-3,4 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Cristaux jaunes purifiés par deux cristallisations dans l'éther.

F = 144°. Rdt = 27 %.

Analyse : $C_{23}H_{22}OS_3$: Calc. % : C 67,27 H 5,40
Tr. : 67,42 5,18.

VII,c - Bis(benzylthio)-3,3 (diméthyl-2,5 thiényl-3)-1 propène-2 one-1.

Cristaux jaunes purifiés par filtration sur alumine et cristallisés dans le benzène puis dans l'éther.

F = 101°. Rdt = 41 %.

Analyse : $C_{23}H_{22}OS_3$: Calc. % : C 67,27 H 5,40
Tr. : 67,45 5,53.

D. ETHYLENEDITHIO-3,3 PROPENE-2 ONES-1.

Mode opératoire général.

Ces composés sont obtenus en utilisant un procédé analogue à celui qui a permis de préparer les bis méthylthio-3,3 propène-2 ones-1. On traite 0,1 mol.g de dérivé sodé de la dimercapto-propénone par 0,1 mol.g de dibromo-1,2 éthane. Les composés préparés sont des solides qui ont été purifiés par filtration sur alumine dans un mélange en parties égales de benzène et d'éther de pétrole, puis par cristallisations dans un solvant convenable.

Composés obtenus.

I,d - Ethylènedithio-3,3 (chloro-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Purifiée par filtration sur alumine puis cristallisée dans l'acétate d'éthyle. Cristaux jaunes.

F = 173°. Rdt = 43 %.

Analyse : $C_9H_7ClOS_3$: Calc. % : C 41,13 H 2,68
Tr. : 41,11 2,76.

II,d - Ethylènedithio-3,3 (bromo-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Purifiée par filtration sur alumine puis cristallisée dans l'acétate d'éthyle. Cristaux jaunes.

F = 162°. Rdt = 39 %.

Analyse : $C_9H_7BrOS_3$: Calc. % : C 35,18 H 2,30
Tr. : 35,34 2,35.

III,d - Ethylènedithio-3,3 (iodo-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Purifiée par filtration sur alumine et cristallisée dans le cyclohexane. Cristaux jaunes.

F = 199°. Rdt = 30 %.

Analyse : $C_9H_7IOS_3$: Calc. % : C 30,51 H 1,99
Tr. : 30,77 2,22.

IV,d - Ethylènedithio-3,3 (méthyl-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Purifiée par filtration sur alumine suivie de cristallisations dans l'acétate d'éthyle. Cristaux jaunes.

F = 152°. Rdt = 32 %.

Analyse : $C_{10}H_{10}OS_3$: Calc. % : C 49,55 H 4,16
Tr. : 49,29 4,00.

V,d - Ethylènedithio-3,3 (éthyl-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Purifiée par cristallisations dans l'acétate d'éthyle puis dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Cristaux jaunes.

F = 94°. Rdt = 46 %.

Analyse : $C_{11}H_{12}OS_3$: Calc. % : C 51,52 H 4,72
Tr. : 51,34 4,72.

VI,d - Ethylènedithio-3,3 (diméthyl-3,4 thiényl-2)-1 propène-2 one-1.

Purifiée par filtration sur alumine suivie de cristallisations dans l'éther puis dans le cyclohexane. Cristaux jaunes.

F = 125°. Rdt = 25 %.

Analyse : $C_{11}H_{12}OS_3$: Calc. % : C 51,52 H 4,72
Tr. : 51,56 4,56.

VII,d - Ethylènedithio-3,3 (diméthyl-2,5 thiényl-3)-1 propène-2 one-1.

Purifiée par cristallisations dans l'acétate d'éthyle. Cristaux jaunes.

F = 138°. Rdt = 49 %.

Analyse : $C_{11}H_{12}OS_3$: Calc. % : C 51,52 H 4,72.
Tr. : 51,40 4,81.

E. DITHIOLE-1,2 THIONES-3.

Mode opératoire I.

Ce mode opératoire a été utilisé pour préparer les dithiolethiones de cette série qui ne sont pas substituées en 4. Après avoir condensé le sulfure de carbone sur la cétone thiophénique on reprend par l'eau ce qui dissout le dérivé sodé. Celui-ci est décomposé par l'acide sulfurique dilué glacé et la dimercaptopropénone extraite à l'éther. La solution éthérée est lavée, séchée puis concentrée. La dimercaptopropénone cristallise immédiatement, elle est sommairement purifiée par séchage sur une plaque de porcelaine poreuse. Le rendement en produit brut est de 70 à 100 %.

On porte à l'ébullition une suspension bien agitée de 15 g de pentasulfure de phosphore pulvérisé dans 250 cm^3 de xylène, puis on lui ajoute goutte à goutte une solution de 5 g de dimercaptopropénone brute dans 50 cm^3 de xylène. Dès le début de l'addition, le mélange prend une coloration rouge et on note un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré. La réaction est exothermique et il faut modérer le chauffage pendant toute la durée de l'addition ; on le rétablit ensuite pendant 25 minutes. Après refroidissement vers 70°, on décante la solution xylénique qui est devenue rouge foncé. Il reste dans le ballon un solide brun noir qui est extrait au xylène bouillant. Les solutions xyléniques sont réunies puis diluées avec leur volume d'éther. Il se forme un léger précipité qui est filtré. Le filtrat est lavé à la soude diluée (10 %) puis à l'eau jusqu'à neutralité, et enfin séché sur chlorure de calcium. La dithiolethione qu'il contient peut être isolée de deux façons.

Variante I-1.

On évapore le solvant. Le résidu cristallisé obtenu est purifié par filtration sur alumine dans un mélange de 25 % de benzène et de 75 % d'éther de pétrole, puis cristallisé dans un solvant convenable.

Variante I-2.

La dithiolethione est d'abord précipitée sous forme de complexe mercurique. Celui-ci est essoré, lavé à l'éther, puis décomposé par le sulfure de sodium. La dithiolethione ainsi libérée est reprise par le benzène. La solution benzénique est lavée, séchée puis concentrée. Les cristaux obtenus sont enfin cristallisés dans un solvant convenable.

C'est ce dernier procédé que nous avons utilisé le plus souvent. Il conduit en effet plus rapidement à l'isolement d'un composé pur.

Le rendement de la réaction est en général de 60 % environ par rapport à la dimercaptopropénone.

Mode opératoire II.

Ce mode opératoire a été utilisé pour obtenir les dithiolethiones substituées en 4. Dans ce cas en effet, l'isolement de la dimercaptopropénone est difficile et elle semble se décomposer en milieu acide. Il est préférable de préparer les dithiolethiones en utilisant comme produit de départ les bis(méthylthio)-3,3 propène-2 ones-1. On reprend donc les opérations du mode opératoire I en remplaçant la dimercaptopropénone par la bis(méthylthio)-propène-2 one-1 correspondante. Le composé obtenu est isolé par l'intermédiaire de son complexe mercurique. Le rendement est donné par rapport à la bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1 de départ.

Composés obtenus.

I,e - (Chloro-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3 (mode opératoire I-1).

Cristaux rouges, purifiés par deux cristallisations dans l'alcool.

F = 161°. Rdt = 63 %.

Analyse : $C_7H_3ClS_4$	:	Calc. %	: C 33,52	H 1,21
		Tr.	: 33,42	1,12.

II,e - (Bromo-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3 (mode opératoire I-1).

Cristaux rouges, purifiés par deux cristallisations dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Cette dithiolethione commence à se décomposer vers 160° en perdant du brôme lorsqu'on la chauffe lentement.

F = 191-192°. Rdt = 67 %.

Analyse : $C_7H_3BrS_4$	:	Calc. %	: C 28,47	H 1,02
		Tr.	: 28,72	1,08.

III,e - (Iodo-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3 (mode opératoire I-1).

Cristaux brun-rouge après cristallisations dans l'éther de pétrole.

F = 155°. Rdt = 47 %.

Analyse : $C_7H_3S_4I$	:	Calc. %	: C 24,56	H 0,88
		Tr.	: 24,89	0,87.

IV,e - (Méthyl-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3 (mode opératoire I-1).

Cristaux orangé-clair après deux cristallisations dans le cyclohexane.

F = 114°. Rdt = 53 %.

Analyse : $C_8H_6S_4$	:	Calc. %	: C 41,70	H 2,63
		Tr.	: 41,78	2,65.

Ce composé avait déjà été préparé par J. TESTE par sulfuration du (méthyl-5 thénoyl-2)-acétate d'éthyle (42).

V,e - (Ethyl-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3 (mode opératoire I-2).

Cristaux rouges purifiés par cristallisation dans l'alcool éthylique.

F = 69°. Rdt = 62 %.

Analyse : $C_9H_8S_4$: Calc. % : C 44,22 H 3,30
Tr. : 44,20 3,22.

Ce composé avait déjà été obtenu par J. TESTE (42).

VI,e - (Diméthyl-3,4 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3 (mode opératoire I-2).

Cristaux orangés purifiés par deux cristallisations dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

F = 135°. Rdt = 45 %.

Analyse : $C_9H_8S_4$: Calc. % : C 44,22 H 3,30
Tr. : 44,15 3,21.

VII,e - (Diméthyl-2,5 thiényl-3)-5 dithiole-1,2 thione-3 (mode opératoire I-2).

Cristaux rouges purifiés par cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole puis dans le cyclohexane.

F = 111°. Rdt = 70 %.

Analyse : $C_9H_8S_4$: Calc. % : C 44,22 H 3,30
Tr. : 44,38 3,22.

VIII,e - Méthyl-4 (thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3 (mode opératoire II).

Cristaux rouges, purifiés par cristallisation dans le benzène puis dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

F = 90°. Rdt = 54 %.

Analyse : $C_8H_6S_4$: Calc. % : C 41,70 H 2,63
Tr. : 41,48 2,57.

Ce composé avait déjà été décrit par J. TESTE (41).

IX,e - Méthyl-4 (méthyl-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3 (mode opératoire II).

Cristaux rouge-orange purifiés par cristallisation dans l'alcool éthylique puis dans le cyclohexane.

F = 101°. Rdt = 60 %.

Analyse : $C_9H_8S_4$: Calc. % : C 44,22 H 3,30
Tr. : 44,40 3,42.

Ce composé avait déjà été décrit par J. TESTE (42).

X,e - Méthyl-4 (diméthyl-3,4 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3 (mode opératoire II).

Cristaux orangés purifiés par deux cristallisations dans l'alcool éthylique.

F = 81°. Rdt = 50 %.

Analyse : $C_{10}H_{10}S_4$: Calc. % : C 46,47 H 3,90
Tr. : 46,46 3,72.

XI,e - Ethyl-4 (thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3 (mode opératoire II).

Cristaux rouges cristallisés successivement dans l'alcool éthylique, le cyclohexane, puis l'alcool éthylique.

F = 67°. Rdt = 80 %.

Analyse : $C_9H_8S_4$: Calc. % : C 44,22 H 3,30
Tr. : 44,32 3,20.

XII,e - Octyl-4 (thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3 (mode opératoire II).

Cristaux orangés purifiés par deux cristallisations dans l'éther de pétrole.

F = 48°. Rdt = 60 %.

Analyse : $C_{15}H_{20}S_4$: Calc. % : C 54,83 H 6,14
Tr. : 54,84 6,18.

CHAPITRE III

PREPARATION DE QUELQUES DITHIOLE-1,2 THIONES-3 SUBSTITUEES EN 5 PAR UN HETEROCYCLE FURANNIQUE OU PYRIDINIQUE

Les dérivés acylés du furanne et de la pyridine réagissent également sur le sulfure de carbone en présence d'amylate tertiaire de sodium pour donner des dimercaptopropénones, sous forme de leur sel de sodium. Les dimercaptopropénones libres, de la série pyridinique, sont particulièrement fragiles et il est impossible de les isoler par acidification d'une solution aqueuse de leur dérivé sodé. Le précipité rouge orange qui se forme initialement, noircit rapidement, et le solide amorphe obtenu est insoluble dans les solvants organiques. Nous décrivons dans la partie expérimentale la préparation de sept dimercaptopropénones et de quelques uns de leurs dérivés alcoylés sur le soufre. Nous avons également préparé les dithiolethiones correspondantes.

PARTIE EXPERIMENTALE

A - PREPARATION DES CETONES DE DEPART.

I.a - Acétyl-2 furanne.

Il a été obtenu en acétylant le furanne par l'anhydride acétique en présence d'acide phosphorique à 85 % (21). C'est un liquide incolore.

$Eb_{12} = 63°$. Rdt = 41 %.

II.a - Méthyl-5 acétyl-2 furanne.

On acétyle le méthyl-2 furanne par l'anhydride acétique en présence d'éthérate de fluorure de bore (9). C'est un liquide incolore.

$Eb_{11} = 78°$. Rdt = 40 %.

III.a - Propionyl-2 furanne.

C'est un liquide incolore obtenu par action de l'anhydride propionique sur le furanne en présence d'éthérate de fluorure de bore (21).

$Eb_{13} = 77-78°$. Rdt = 60 %.

IV.a - Méthyl-5 propionyl-2 furanne.

On le prépare d'après (9) par action de l'anhydride propionique sur le méthyl-2 furanne en présence d'éthérate de fluorure de bore. C'est un liquide incolore.

$Eb_{4,5} = 70°$. Rdt = 51 %.

Les cétones V.a (acétyl-2 pyridine), VI.a (acétyl-3 pyridine) et VII.a (acétyl-4 pyridine) sont des produits commerciaux.

B. DIMERCAPTO-3,3 PROPENE-2 ONES-1.

Leurs dérivés sodés sont obtenus par condensation du sulfure de carbone sur les cétones hétérocycliques, en présence d'amylate tertiaire de sodium dans le benzène. Le mode opératoire est le même que celui qui a été décrit au chapitre précédent. Pour isoler la dimercaptopropénone, on dissout son sel de sodium dans l'eau. Cette solution aqueuse est extraite à l'éther pour éliminer les fractions neutres, puis séparée. On l'acidifie à l'acide sulfurique dilué glacé. La dimercaptopropénone libérée est reprise par l'éther, la phase éthérée est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et concentrée. Nous avons pu isoler deux composés de ce type.

Composés obtenus.

I.b - Dimercapto-3,3 (furyl-2)-1 propène-2 one-1.

Cristaux orangés purifiés par lavage à l'éther de pétrole.

F = 49-50°. Rdt = 51 % (produit brut).

II.b - Dimercapto-3,3 (méthyl-5 furyl-2)-1 propène-2 one-1.

Cristaux rouge-orange lavés à l'éther de pétrole.

F = 42°. Rdt = 82 % (produit brut).

Il n'a pas été possible d'isoler, même à l'état brut les dimercaptopropénones correspondant aux propionylfurannes III.a et IV.a. Dans le cas des acétylpyridines, les dimercaptopropénones sont également instables. En milieu acide, elles se décomposent avec formation d'un solide noir insoluble dans les solvants organiques, qui n'a pas été étudié.

C - BIS(METHYLTHIO)-3,3 PROPENE-2 ONES-1.

Mode opératoire 1.

Ces composés peuvent être obtenus en traitant le dérivé sodé de la dimercaptopropénone correspondante par l'iodure ou le sulfate de méthyle. Le mode opératoire est alors le même que celui qui a été décrit au chapitre précédent pour les composés analogues. C'est cette méthode que nous avons généralement utilisée.

Mode opératoire 2.

Les deux premiers composés de cette série préparés au début de notre travail ont été obtenus en suivant les indications données par KELBER (24) à l'occasion de la préparation de la bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1. On prépare une solution de méthylate de sodium en dissolvant 0,7 g de sodium dans 40 cm^3 d'alcool méthylique. On ajoute à cette solution 0,01 mol.g de dimercaptopropénone et 0,02 mol.g d'iodure de méthyle. Le mélange est maintenu pendant 15 minutes au bain-marie. La bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1 formée est précipitée par addition d'eau glacée, essorée, puis purifiée par filtration sur alumine, dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, et enfin cristallisée dans un solvant convenable.

Composés obtenus.

I.c - Bis(méthylthio)-3,3 (furyl-2)-1 propène-2 one-1.(Mode opératoire 2).

Cristaux jaunes purifiés par filtration sur alumine suivie de deux cristallisations dans l'acétate d'éthyle.

F = 115-116°.

Analyse : $C_9H_{10}O_2S_2$: Calc. % : C 50,44 H 4,70
Tr. : 50,44 4,71.

II.c - Bis(méthylthio)-3,3 (méthyl-5 furyl-2)-1 propène-2 one-1.(Mode opératoire 2).

Cristaux jaunes purifiés par filtration sur alumine suivie de deux cristallisations dans l'acétate d'éthyle.

F = 122°.

Analyse : $C_{10}H_{12}O_2S_2$: Calc. % : C 52,60 H 5,30
Tr. : 52,81 5,26.

III.c - Bis(méthylthio)-3,3 (furyl-2)-1 méthyl-2 propène-2 one-1. (Mode opératoire 1).

Ce composé est un liquide jaune clair qui a été purifié par distillation.

$Eb_{0,1}$ = 110°. Rdt = 50 %.

Analyse : $C_{10}H_{12}O_2S_2$: Calc. % : C 52,60 H 5,30
Tr. : 53,13 5,41.

IV.c - Bis(méthylthio)-3,3 (méthyl-5 furyl-2)-1 méthyl-2 propène-2 one-1. (Mode opératoire 1).

Le produit brut est une huile jaune brun. Elle a d'abord été purifiée par filtration sur alumine (éluant : benzène 50 %, éther de pétrole 50 %) puis distillée.

$Eb_{0,1}$ = 125°. Rdt = 61 %.

Analyse : $C_{11}H_{14}O_2S_2$: Calc. % : C 54,51 H 5,82
Tr. : 54,54 5,89.

V.c - Bis(méthylthio)-3,3 (pyridyl-2)-1 propène-2 one-1. (Mode opératoire 1).

Cristaux jaunes purifiés par deux cristallisations dans l'alcool éthylique et deux cristallisations dans le cyclohexane.

F = 111°. Rdt = 71 %.

Analyse : $C_{10}H_{11}NOS_2$: Calc. % : C 53,30 H 4,92
Tr. : 53,31 4,93.

VI.c - Bis(méthylthio)-3,3 (pyridyl-3)-1 propène-2 one-1. (Mode opératoire 1).

Cristaux jaunes purifiés par ébullition dans l'alcool en présence de noir animal, cristallisés dans le cyclohexane puis dans l'alcool.

F = 107°. Rdt = 58 %.

Analyse : $C_{10}H_{11}NOS_2$: Calc. % : C 53,30 H 4,92
Tr. : 53,12 4,79.

VII.c - Bis(méthylthio)-3,3 (pyridyl-4)-1 propène-2 one-1. (Mode opératoire 1).

Cristaux jaunes purifiés par ébullition dans l'alcool éthylique en présence de noir animal et deux cristallisations dans le même solvant.

F = 111°. Rdt = 61 %.

Analyse : $C_{10}H_{11}NOS_2$: Calc. % : C 53,30 H 4,92
Tr. : 53,19 4,87.

D - BIS(BENZYLTHIO)-3,3 PROPENE-2 ONES-1.

Mode opératoire 1.

Les dérivés de ce type ont généralement été obtenus par action du chlorure de benzyle sur le dérivé sodé de la dimercaptopropénone en procédant comme pour les dérivés analogues en série thiophénique.

Mode opératoire 2.

Les deux premiers dérivés, préparés au début de ce travail ont été obtenus par action du chlorure de benzyle sur une solution de dérivé sodé de la dimercaptopropénone dans l'alcool méthylique. Cette méthode est inspirée de celle qui est décrite par KELBER (24).

Composés obtenus.

I.d - Bis(benzylthio)-3,3 (furyl-2)-1 propène-2 one-1. (Mode opératoire 2).

Cristaux jaunes purifiés par filtration sur alumine (éluant : benzène 50 %, éther de pétrole 50 %) puis cristallisés dans l'acétate d'éthyle.

F = 141°.

Analyse : $C_{21}H_{18}O_2S_2$: Calc. % : C 68,82 H 4,95
Tr. : 68,87 4,78.

II.d - Bis(benzylthio)-3,3 (méthyl-5 furyl-2)-1 propène-2 one-1. (Mode opératoire 2).

Cristaux jaunes purifiés par filtration sur alumine (éluant : benzène 50 %, éther de pétrole 50 %) puis cristallisés dans l'acétate d'éthyle.

F = 156°.

Analyse : $C_{22}H_{20}O_2S_2$: Calc. % : C 69,44 H 5,30
Tr. : 69,22 5,29.

III.d - Bis(benzylthio)-3,3 (furyl-2)-1 méthyl-2 propène-2 one-1. (Mode opératoire 1).

Le produit brut est une huile jaune qui est d'abord purifiée par filtration sur alumine dans un mélange en parties égales de benzène et d'éther de pétrole. Les diverses fractions de chromatographie sont dissoutes dans l'éther de pétrole et refroidies à - 20°. Il se forme des cristaux jaune-clair qui sont essorés.

Rdt = 56 %.

Après trois cristallisations dans l'éther, on obtient un solide pratiquement blanc.

F = 67°.

Analyse : $C_{22}H_{20}O_2S_2$: Calc. % : C 69,44 H 5,30
Tr. : 69,72 5,13.

IV.d - Bis(benzylthio)-3,3 (méthyl-5 furyl-2)-1 méthyl-2 propène-2 one-1. (Mode opératoire 1).

Le produit brut obtenu est une huile jaune que l'on dissout dans l'éther de pétrole et refroidit à - 20°. On isole avec un rendement de 30 % des cristaux qui sont ensuite purifiés par ébullition dans l'alcool en présence de noir animal et deux cristallisations dans ce solvant. On obtient des cristaux blancs.

F = 55°.

Analyse : $C_{23}H_{22}O_2S_2$: Calc. % : C 70,01 H 5,62
Tr. : 69,99 5,36.

V.d - Bis(benzylthio)-3,3 (pyridyl-2)-1 propène-2 one-1. (Mode opératoire 1).

Cristaux jaunes purifiés par filtration sur alumine dans un mélange en parties égales de benzène et d'éther de pétrole, puis cristallisés dans l'éther et dans un mélange de benzène et d'alcool éthylique.

F = 161°. Rdt = 28 %.

Analyse : $C_{22}H_{19}NOS_2$: Calc. % : C 69,99 H 5,07
Tr. : 69,92 5,08.

VI.d - Bis(benzylthio)-3,3 (pyridyl-3)-1 propène-2 one-1. (Mode opératoire 1).

Cristaux jaune pâle purifiés par ébullition dans l'alcool éthylique en présence de noir animal, et deux cristallisations dans l'alcool éthylique.

F = 142°. Rdt = 26 %.

Analyse : $C_{22}H_{19}NOS_2$: Calc. % : C 69,99 H 5,07
Tr. : 70,02 5,50.

VII.d - Bis(benzylthio)-3,3 (pyridyl-4)-1 propène-2 one-1. (Mode opératoire 1).

Cristaux jaunes, purifiés par cristallisations dans l'alcool.

F = 124°. Rdt = 25 %.

Analyse : $C_{22}H_{19}NOS_2$: Calc. % : C 69,99 H 5,07
Tr. : 69,91 5,14.

E - ETHYLENEDITHIO-3,3 PROPENE-2 ONES-1.

Mode opératoire 1.

Les dérivés de ce type ont été généralement préparés par action du dibromo-1,2 éthane sur le dérivé sodé de la dimercaptopropénone en procédant comme pour les dérivés analogues en série thiophénique.

Mode opératoire 2.

Les deux premiers dérivés de cette série, préparés au début de ce travail ont été obtenus par action du dibromo-1,2 éthane sur une solution de dérivé sodé de la dimercaptopropénone dans l'alcool méthylique, selon un procédé analogue à celui décrit par KELBER (24).

Composés obtenus.

I.e - Ethylènedithio-3,3 (furyl-2)-1 propène-2 one-1.(Mode opératoire 2).

Cristaux jaunes purifiés par filtration sur alumine (éluant : benzène 50 %, éther de pétrole 50 %) suivie de deux cristallisations dans l'acétate d'éthyle.

F = 104-105°.

Analyse : $C_9H_8O_2S_2$: Calc. % : C 50,92 H 3,80
Tr. : 50,80 3,68.

II.e - Ethylènedithio-3,3 (méthyl-5 furyl-2)-1 propène-2 one-1. (Mode opératoire 2).

Cristaux jaunes, purifiés par filtration sur alumine (éluant : benzène 50 %, éther de pétrole 50 %) suivie de deux cristallisations dans l'acétate d'éthyle.

F = 101-102°.

Analyse : $C_{10}H_{10}O_2S_2$: Calc. % : C 53,07 H 4,45
Tr. : 53,05 4,33.

III.e - Ethylènedithio-3,3 (furyl-2)-1 méthyl-2 propène-2 one-1. (Mode opératoire 1).

Le produit brut obtenu est une huile jaune qui est dissoute dans l'éther de pétrole et cristallisée par refroidissement énergique (acétone + glace carbonique). Les cristaux obtenus sont purifiés par ébullition dans l'alcool en présence de noir animal et recristallisés deux fois dans ce solvant. Cristaux jaunes.

F = 52°. Rdt = 31 %.

Analyse : $C_{10}H_{10}O_2S_2$: Calc. % : C 53,07 H 4,45
Tr. : 53,14 4,33.

IV.e - Ethylènedithio-3,3 (méthyl-5 furyl-2)-1 méthyl-2 propène-2 one-1. (Mode opératoire 1).

Le produit brut est une huile jaune qui est dissoute dans l'éther de pétrole et cristallisée par refroidissement énergique (acétone + glace carbonique). Les cristaux obtenus sont essorés puis cristallisés dans un mélange de benzène et d'alcool, puis dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

F = 66-67°. Rdt = 22 %.

Analyse : $C_{11}H_{12}O_2S_2$: Calc. % : C 54,96 H 5,03
Tr. : 54,93 4,89.

V.e - Ethylènedithio-3,3 (pyridyl-2)-1 propène-2 one-1. (Mode opératoire 1).

Cristaux jaunes, purifiés par ébullition dans l'alcool éthylique en présence de noir animal, suivie de deux cristallisations dans l'alcool éthylique.

F = 85-86°. Rdt = 32 %.

Analyse : $C_{10}H_9NOS_2$: Calc. % : C 53,78 H 4,06
Tr. : 53,90 3,99.

VI.e - Ethylènedithio-3,3 (pyridyl-3)-1 propène-2 one-1. (Mode opératoire 1).

Cristaux jaunes purifiés par deux cristallisations dans l'alcool éthylique.

F = 118°. Rdt = 29 %.

Analyse : $C_{10}H_8NOS_2$: Calc. % : C 53,78 H 4,06
Tr. : 53,65 4,07.

VII.e - Ethylènedithio-3,3 (pyridyl-4)-1 propène-2 one-1. (Mode opératoire 1).

Cristaux jaunes purifiés par trois cristallisations dans l'alcool éthylique.

F = 119°. Rdt = 30 %.

Analyse : $C_{10}H_8NOS_2$: Calc. % : C 53,78 H 4,06
Tr. : 53,79 3,94.

F - DITHIOLE-1,2 THIONES-3.

Les composés de cette série ont été obtenus en utilisant divers procédés décrits au chapitre précédent.

Mode opératoire 1 : A partir de la dimercaptopropénone par action du pentasulfure de phosphore dans le xylène.

Mode opératoire 2 : A partir de la bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1 par action du pentasulfure de phosphore dans le xylène.

Les dithiolethiones pyridiniques ont été isolées du mélange réactionnel selon la méthode décrite par L.LEGRAND et N.LOZAC'H (26), légèrement modifiée. La solution xylénique refroidie à 70° est reprise par 100 cm^3 de benzène et une solution hydro-alcoolique de soude. Après dissolution complète des parties solides, on décante la couche organique. La couche aqueuse est ensuite extraite en continu par le benzène. Les couches organiques sont réunies, lavées à l'eau et séchées sur chlorure de calcium. La dithiolethione est ensuite extraite par l'intermédiaire de son complexe mercurique.

Composés obtenus.

I.f - (Furyl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3. (Mode opératoire 1).

Cristaux rouges purifiés par filtration sur alumine, en solution dans un mélange en parties égales de benzène et d'éther de pétrole, et cristallisés dans le benzène puis dans le cyclohexane.

F = 112°. Rdt = 76 %.

Analyse : $C_7H_4OS_3$: Calc. % : C 41,97 H 2,01
Tr. : 42,01 1,99.

Ce composé avait déjà été obtenu par B. BOTTCHER et F. BAUER (5) en traitant la (furyl-2)-5 dithiole-1,2 one-3 par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore.

II.f - (Méthyl-5 furyl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3. (Mode opératoire 2).

Cristaux rouges purifiés par filtration sur alumine (éluant : benzène 50 %, éther de pétrole 50 %) suivie de cristallisations dans le benzène puis dans le cyclohexane.

F = 145°. Rdt = 51 %.

Analyse : $C_8H_6OS_3$: Calc. % : C 44,83 H 2,82
Tr. : 45,07 2,60.

III.f - Méthyl-4 (furyl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3. (Mode opératoire 2).

Cristaux rouge-orange cristallisés dans l'alcool éthylique puis dans le cyclohexane.

F = 122°. Rdt = 61 %.

Analyse : $C_8H_6OS_3$: Calc. % : C 44,83 H 2,82
Tr. : 44,89 2,81.

IV.f - Méthyl-4 (méthyl-5 furyl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3. (Mode opératoire 2).

Cristaux rouge-orangé après cristallisations dans l'alcool éthylique, puis dans le cyclohexane.

F = 134°. Rdt = 54 %.

Analyse : $C_9H_8OS_3$: Calc. % : C 47,33 H 3,53
Tr. : 47,52 3,34.

V.f - (Pyridyl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3. (Mode opératoire 2).

Cristaux rouges purifiés par traitement au noir animal dans l'alcool éthylique bouillant, puis cristallisés dans l'alcool éthylique.

F = 187°.

Analyse : $C_8H_5NS_3$: Calc. % : C 45,46 H 2,38
Tr. : 44,98 2,28.

Ce composé avait déjà été obtenu par L. LEGRAND et N. LOZAC'H (26) en traitant le picolinoylacétate d'éthyle par le pentasulfure de phosphore dans le xylène.

VI.f - (Pyridyl-3)-5 dithiole-1,2 thione-3. (Mode opératoire 2).

Cristaux rouges purifiés par deux cristallisations dans l'alcool éthylique.

F = 152°. Rdt = 47 %.

Analyse : $C_8H_5NS_3$	: Calc. %	: C 45,46	H 2,38
	Tr.	: 45,49	2,38.

Ce composé avait déjà été obtenu par L. LEGRAND et N. LOZAC'H (26) en traitant le nicotinoylacétate d'éthyle par le pentasulfure de phosphore dans le xylène.

VII.f - (Pyridyl-4)-5 dithiole-1,2 thione-3. (Mode opératoire 2).

Cristaux rouges purifiés par deux cristallisations dans l'alcool éthylique.

F = 217-218°. Rdt = 42 %.

Analyse : $C_8H_5NS_3$	: Calc. %	: C 45,46	H 2,38
	Tr.	: 45,40	2,28.

Ce composé avait déjà été obtenu par L. LEGRAND et N. LOZAC'H (26) en traitant l'isonicotinoylacétate d'éthyle par le pentasulfure de phosphore dans le xylène.

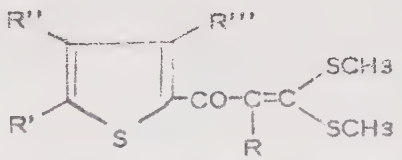
SPECTRES DANS L'ULTRA-VIOLET ET LE VISIBLE

M. le Professeur ROMANET a bien voulu faire déterminer dans son laboratoire les spectres d'absorption dans l'ultra-violet et le visible de quelques unes des bis(méthylthio) propénones et des dithiolethiones préparées au cours de ce travail.

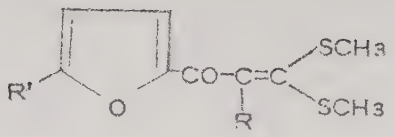
Les mesures ont été faites sur des solutions dans l'alcool éthylique, entre 2200 et 6000 Å, à l'aide d'un appareil enregistreur BECKMAN DK-1.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants. Les longueurs d'ondes sont indiquées en Å et les coefficients molaires d'extinction en $l \times mol.g^{-1} \times cm^{-1}$.

I - BIS(METHYLTHIO) PROPENONES.

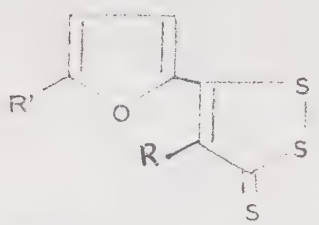


R	R'	R''	R'''	λ max. ($\varepsilon \times 10^{-3}$)	λ max. ($\varepsilon \times 10^{-3}$)	λ max. ($\varepsilon \times 10^{-3}$)
H	Cl	H	H	Epaulement ~ 2750	2 894 (10,0)	3 646 (26,0)
H	Br	H	H	Epaulement ~ 2700	2 966 (12,0)	3 644 (15,5)
H	CH_3	H	H		2 772 (10,5)	3 578 (27,0)
H	C_2H_5	H	H		2 781 (10,5)	3 597 (28,0)
H	H	CH_3	CH_3	2 272 (7,5)	2 838 (11,5)	3 545 (25,5)
CH_3	CH_3	H	H		2 635 (10,5)	3 015 (13,0)

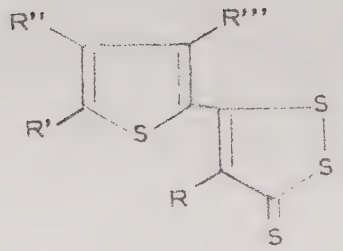


R	R'	λ max. (ε x 10^{-3})	λ max. (ε x 10^{-3})
H	H	2 834 (12,0)	3 355 (25,5)
H	CH_3	2 911 (10,5)	3 597 (29,0)
CH_3	H	2 232 (7,5)	2 742 (16,0)

II - DITHIOLETHIONES.

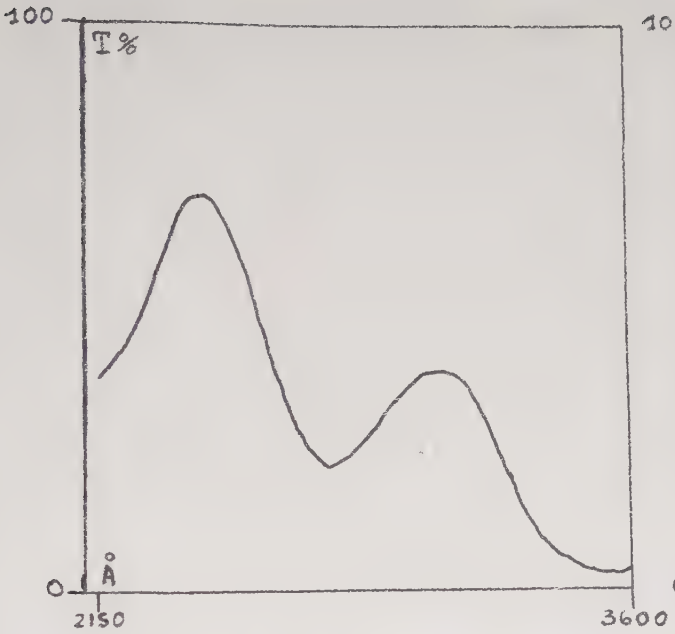


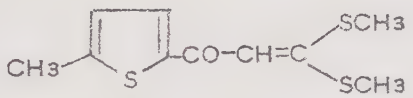
R	R'	λ max. (ε x 10^{-3})	λ max. (ε x 10^{-3})	λ max. (ε x 10^{-3})	λ max. (ε x 10^{-3})
H	H	2 369 (11,5)	2 688 (7,0)	3 535 (27,0)	4 410 (11,0)
H	CH_3	2 394 (13,0)	2 687 (7,0)	3 733 (27,5)	4 435 (13,0)
CH_3	H	2 333 (11,0)	2 668 (6,0)	3 540 (16,0)	4 437 (8,0)
CH_3	CH_3	2 534 (12,5)	2 715 (18,0)		4 427 (10,5)

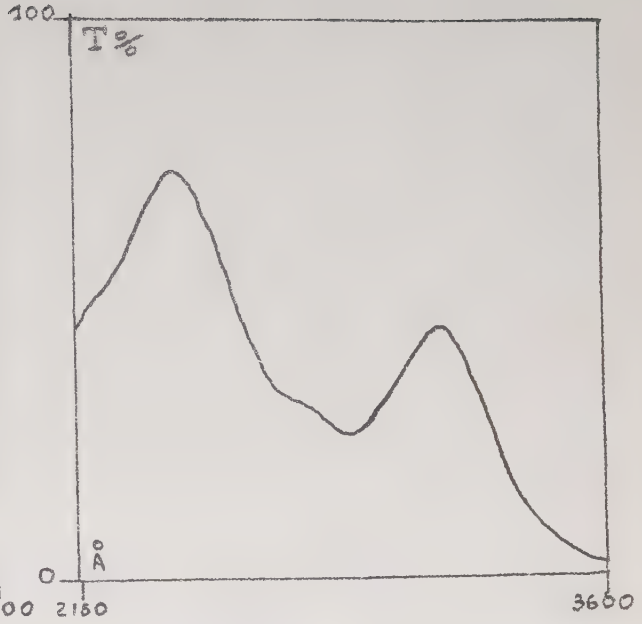


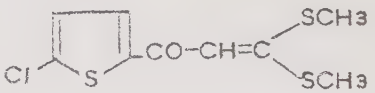
R	R'	R''	R'''	λ max. (ε x 10^{-3})	λ max. (ε x 10^{-3})	λ max. (ε x 10^{-3})	λ max. (ε x 10^{-3})	λ max. (ε x 10^{-3})
H	H	H	H	Epaul. 2290	2 314 (8,5)	2 755 (10,0)	3 494 (18,0)	4 336 (9,0)
H	Cl	H	H	Epaul. 2340	2 504 (9,0)	2 796 (10,0)	3 558 (20,5)	4 555 (9,0)
H	CH_3	H	H		2 341 (12,0)	Epaul. 2715	3 412 (12,0)	4 357 (8,5)
H	C_2H_5	H	H	Epaul. 2350	2 476 (9,0)	2 786 (10,0)	3 695 (24,5)	4 437 (12,0)
H	H	CH_3	CH_3		2 365 (11,5)	2 757 (6,5)	3 625 (16,0)	4 375 (11,5)
C_2H_5	H	H	H		2 330 (10,5)	2 603 (8,0)	3 333 (10,0)	4 326 (6,5)
C_8H_{17}	H	H	H	Epaul. 2340	2 456 (8,5)	2 778 (10,0)	3 700 (22,0)	4 458 (11,5)
CH_3	CH_3	H	H		2 326 (14,5)	Epaul. 2 740	3 604 (15,0)	4 363 (11,5)
CH_3	H	CH_3	CH_3		2 382 (14,5)		3 251 (7,0)	4 227 (6,5)

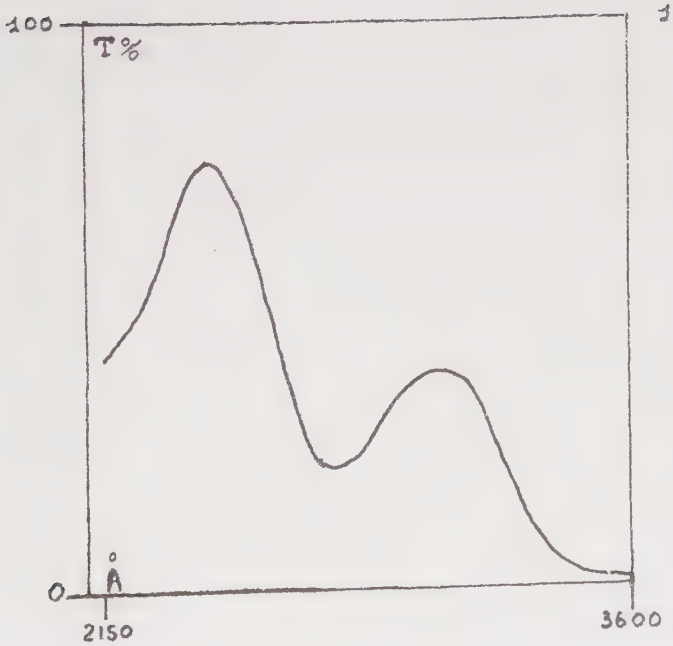
Nous reproduisons, dans les pages suivantes, quelques spectres caractéristiques des composés étudiés.

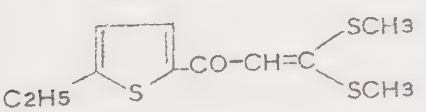

100
T%
0
Å
2150
3600

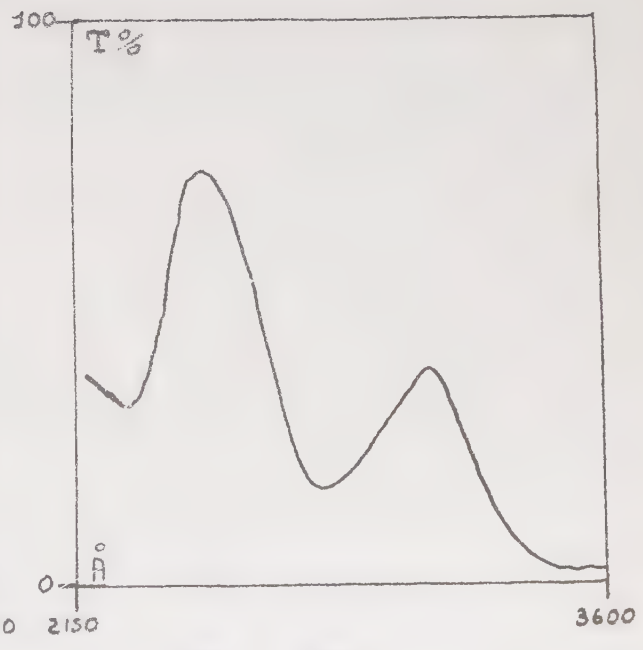

CH3
S
CO-CH=C
SCH3
SCH3

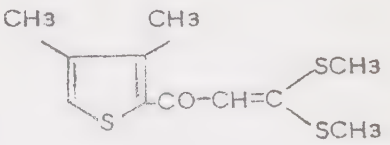

100
T%
0
Å
2150
3600

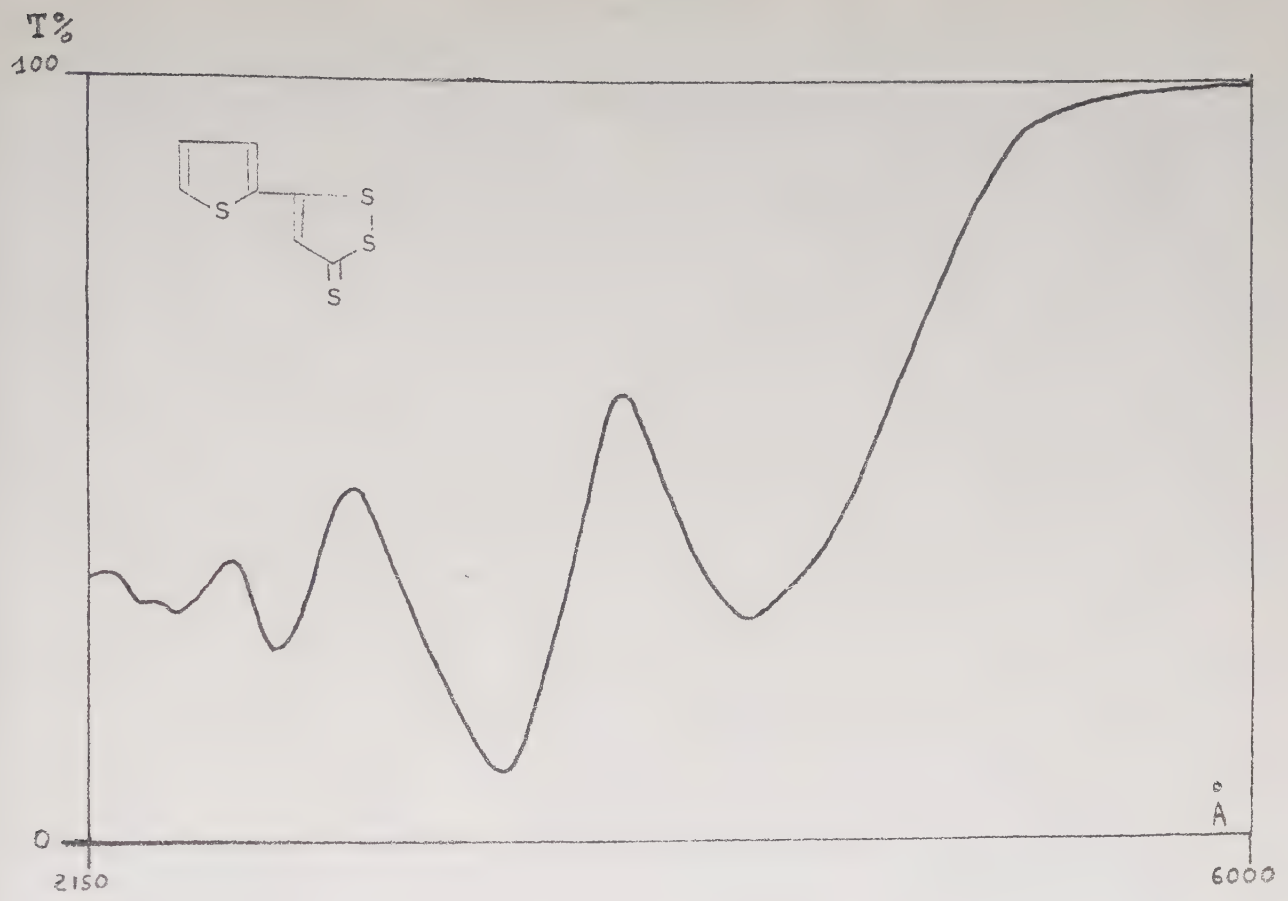

Cl
S
CO-CH=C
SCH3
SCH3

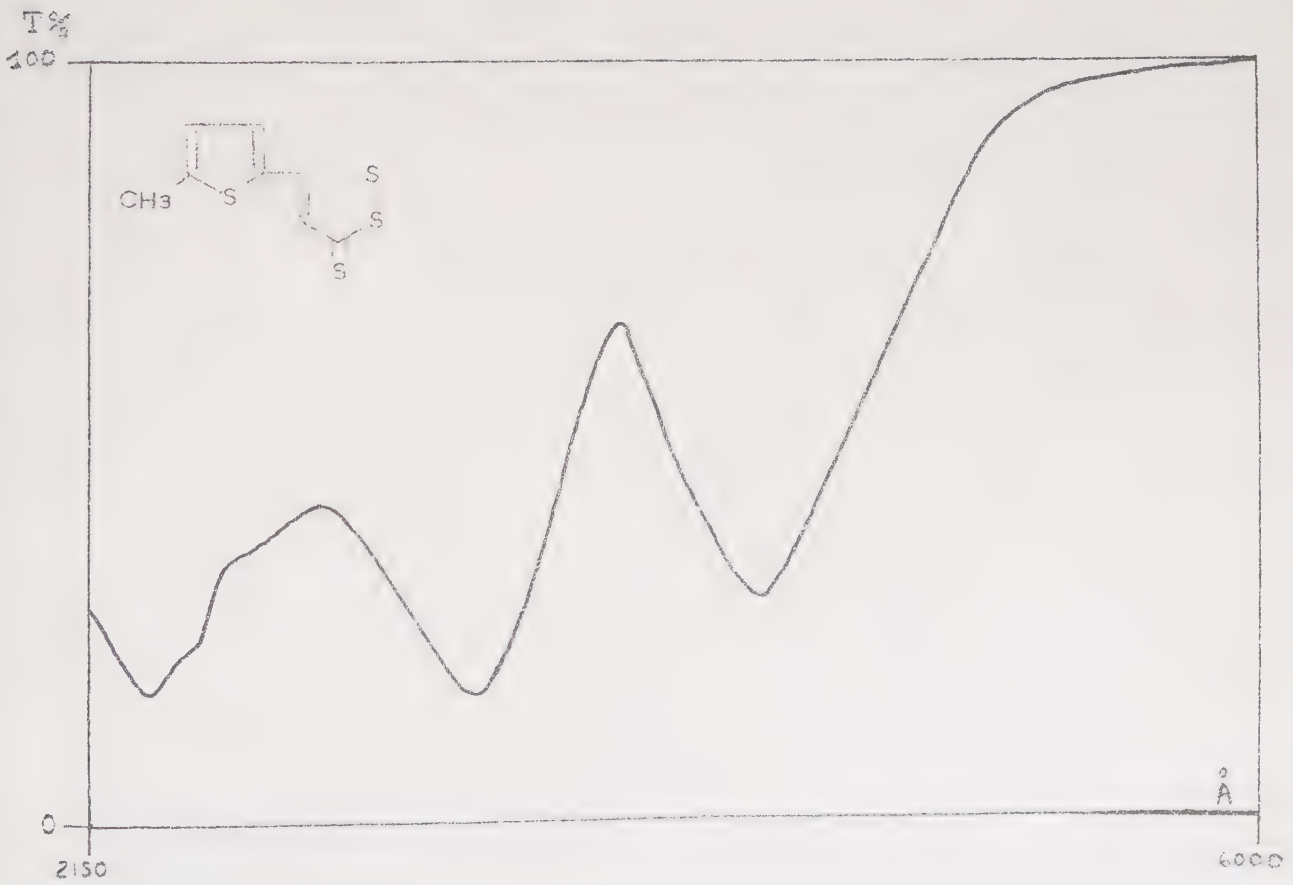

100
T%
0
Å
2150
3600

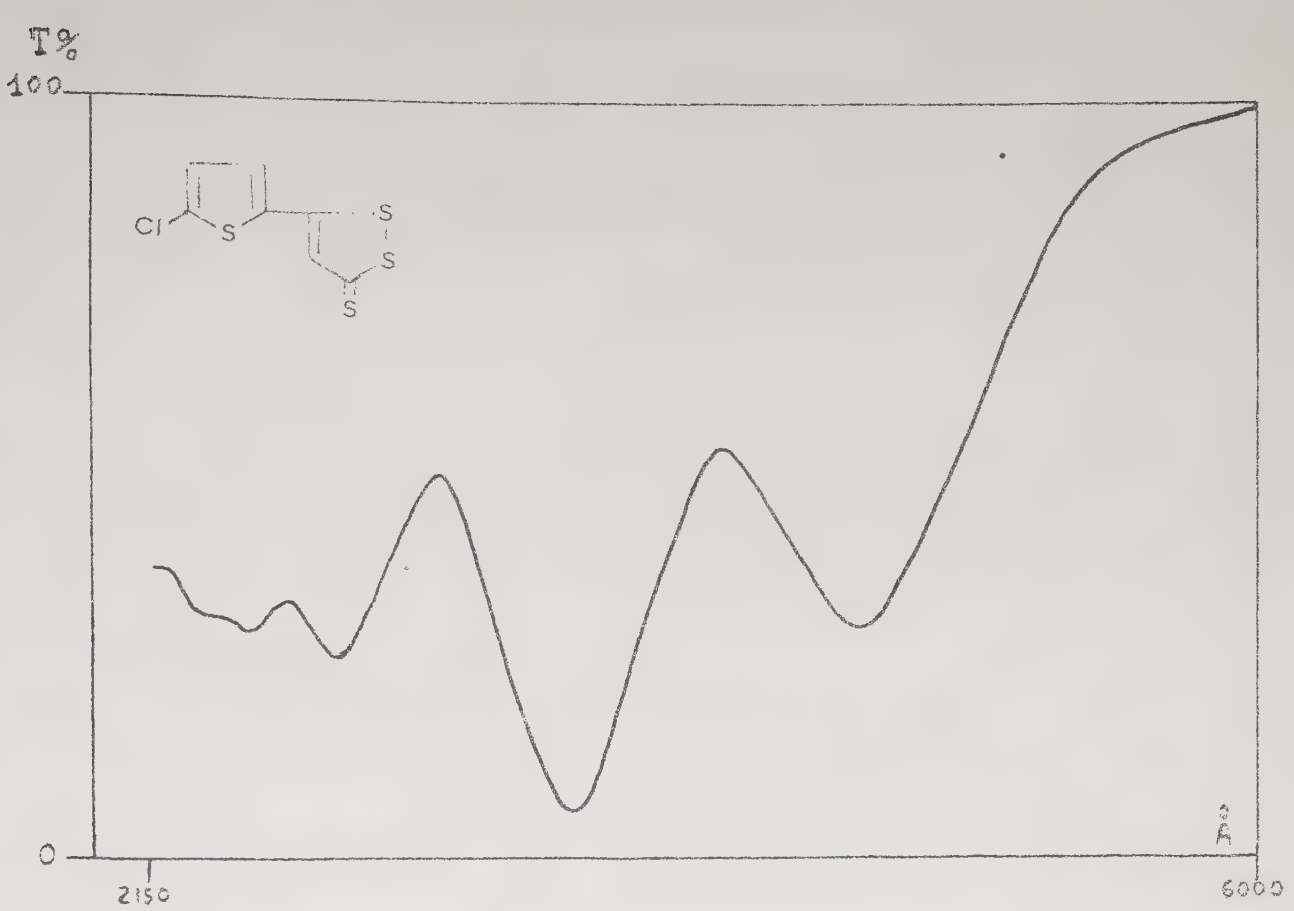

C2H5
S
CO-CH=C
SCH3
SCH3

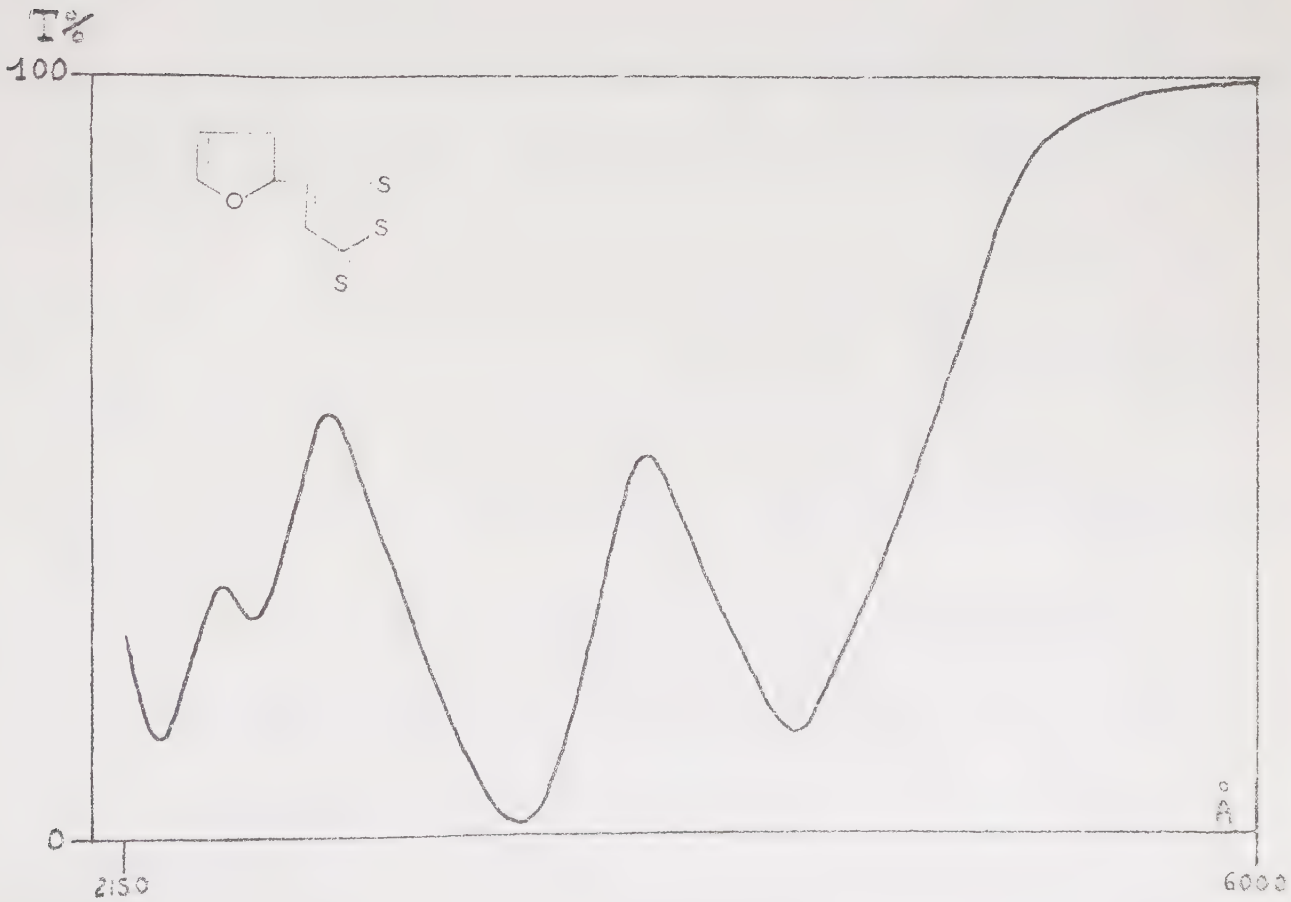

100
T%
0
Å
2150
3600


CH3
CH3
S
CO-CH=C
SCH3
SCH3


T%
100
0
2150
6000
Å
S
S
S
S


T%
100
0
2150
6000
Å
CH3
S
S
S
S


T%
100
0
Cl
S
S
S
S
2150
6000
Å


T%
100
0
O
S
S
S
2150
6000
Å

SPECTRES DANS L'INFRA-ROUGE

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre PERKIN-ELMER 21, avec un prisme en chlorure de sodium. Pour les solides, l'échantillon est dispersé dans le bromure de potassium, et le mélange obtenu comprimé à la presse. Pour les liquides, l'échantillon est placé entre deux lames de chlorure de sodium.

I - BIS(METHYLTHIO) PROPENONES.

1 - Bis(méthylthio)-3,3 thiényl-1 propène-2 ones-1.

1,1 - Absorption du groupement carbonyle cétonique.

Nous avons remarqué que la position de la bande d'absorption attribuée au groupement carbonyle cétonique est abaissée par rapport à celle des cétones $\alpha - \beta$ éthyléniques, qui absorbent entre 1665 et 1685 cm-1 (1). Cet abaissement est attribué à la conjugaison du groupement carbonyle avec le noyau thiophénique.

Dans le cas de la présence d'un radical alkyle sur le carbone en α du C=O l'absorption se fait vers 1640 cm-1. Elle est abaissée dans la région de 1600 cm-1 en l'absence de ce radical. Il nous a paru plus facile pour l'identification des spectres de les grouper en deux tableaux, selon que la bis(méthylthio) propénone étudiée possède, ou non, un radical alkyle sur le carbone en α du groupement carbonyle.

1,2 - Absorption due à la double liaison C=C.

Nous avons identifié dans tous les spectres étudiés une raie dans la région 1570-1580 cm-1, que nous avons attribuée à l'absorption due à la double liaison C=C en α du groupement carbonyle.

Cette raie, d'intensité moyenne pour les bis(méthylthio)-3,3 thiényl-1 propène-2 ones-1 est faible dans le cas des bis(méthylthio)-3,3 thiényl-1 alkyl-2 propène-2 ones-1.

1,3 - Bandes d'absorption dues au noyau thiophénique (22).

Dans tous les spectres étudiés, nous avons caractérisé une série de raies attribuées à la présence du noyau thiophénique.

- Région 1520 à 1550 cm^{-1}.

Bande d'intensité moyenne due au noyau thiophénique.

- Région 1410 à 1425 cm^{-1}.

Bande de forte intensité attribuée aux vibrations de valence C-H (22).

- Région 1230 à 1250 cm^{-1}.

Bande de très forte intensité attribuée aux vibrations de déformation du C-H (18).

- Région 1030 à 1080 cm^{-1}.

Dans le cas des bis(méthylthio)-3,3 thiényl-1 propène-2 ones-1 nous avons pu caractériser un doublet de raies, d'intensité moyenne, dû aux vibrations de déformation du C-H (12, 8). Pour les bis(méthylthio)-3,3 thiényl-1 alkyl-2 propène-2 ones-1 nous n'avons qu'une seule raie d'intensité moyenne vers 1050 cm^{-1}.

- Région 815 à 850 cm^{-1}.

Raie d'intensité moyenne due à la vibration du noyau thiophénique (8, 11).

Tableaux donnant la position des bandes repérées.

Ces résultats sont résumés dans les tableaux I et II. Les nombre d'onde correspondant aux maxima d'absorption sont exprimés en cm^{-1}.

2 - Bis(méthylthio)-3,3 furyl-1 propène-2 ones-1.

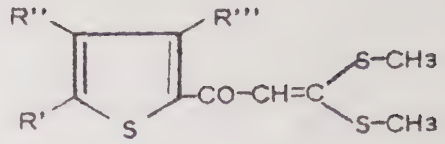
2,1 - Absorption du groupement carbonyle cétonique.

Nous avons caractérisé une raie de forte intensité dans la région de 1620 cm^{-1} que nous avons attribuée à l'absorption du groupement carbonyle cétonique. Le déplacement de cette bande d'absorption vers les plus basses fréquences est attribué à la conjugaison du C=O α - β éthylénique avec le noyau furannique.

2,2 - Absorption due à la double liaison C=C.

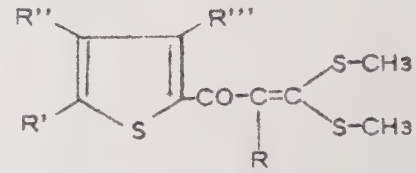
L'absorption due à la double liaison en α du groupement carbonyle se traduit par la présence d'une raie de faible intensité vers 1600 cm^{-1}.

TABLEAU I



R'	R''	R'''	C=O	C=C	Noyau thiophène	C-H valence	C-H déformation	C-H déformation	C-H déformation	Noyau thiophène
H	H	H	1601(7)	1577(3)	1522(3)	1420(6)	1249(8)	1087(3)	1023(3)	845(0,5)
CH_3	H	H	1605(6)	1571(2)	1520(Ep)	1420(3)	1250(7)	1075(5)	1023(3)	826(3)
C_2H_5	H	H	1605(8)	1576(3)	1537(0,5)	1420(4)	1248(7)	1082(6)	1015(3)	830(5)
Cl	H	H	1602(5)	1570(2)	1558(2)	1425(4)	1244(6)	1080(1)	1036(4)	817(3)
Br	H	H	1605(6)	1571(2)	1530(5)	1418(7)	1242(6)	1080(4)	1030(5)	812(5)
I	H	H	1607(6)	1572(2)	1526(6)	1410(6)	1239(6)	1077(4)	1026(4)	815(7)
H	CH_3	CH_3	1605(5)	1592(Ep)	1546(1)	1439(4)	1230(6)	-	1020(1)	-

TABLEAU II



R	R'	R''	R'''	C=O	C=C	Noyau thiophène	C-H valence	C-H déformation	C-H déformation.	Noyau thiophène
CH_3	H	H	H	1647(5)	1582(0,5)	1520(2)	1418(6)	1242(1)	1055(2)	854(3)
C_2H_5	H	H	H	1645(7)	1570(1)	1520(3)	1419(6)	1256(5)	1056(3) 1048(3)	847(3)
C_8H_{17}	H	H	H	1645(7)	1570(0,5)	1520(2)	1415(5)	1233(2)	1050(2)	851(2)

2,3 - Absorption due au noyau furannique (8).

Nous avons caractérisé une série de raies attribuées à la présence du noyau furannique.

- Région 1580-1585 cm^{-1}.

Bande d'intensité moyenne due au noyau furannique.

- Région 1500 à 1505 cm^{-1}.

Bande d'absorption de forte intensité due au noyau furannique.

- Région 1258 à 1269 cm^{-1}.

Bande de forte intensité attribuée à la vibration de déformation du C-H.

- Région 1020 à 1100 cm^{-1}.

Doublet de raies de forte intensité du aux vibrations de déformation du C-H.

- Région 780 à 790 cm^{-1}.

Raie de forte intensité due au noyau furannique (36).

Les résultats obtenus pour ces composés sont réunis dans le tableau III.

3 - Bis(méthylthio)-3,3 pyridyl-1 propène-2 ones-1.

3,1 - Absorption du groupement carbonyle cétonique.

Nous avons identifié une bande d'intensité moyenne dans la région 1620 à 1630 cm^{-1} que nous avons attribuée au groupement carbonyle cétonique.

3,2 - Absorption due à la double liaison C=C.

Nous avons caractérisé une raie d'intensité moyenne vers 1615 cm^{-1} que nous avons attribuée à l'absorption due au C=C en α du groupement carbonyle.

3,3 - Bandes d'absorption dues au noyau pyridinique (2).

- Région 1450 à 1590 cm^{-1}.

L'interaction entre les vibrations C=C et C=N du noyau pyridinique donne naissance à deux bandes d'absorption espacées d'environ 100 cm^{-1}. La bande de plus haute fréquence est souvent accompagnée d'une seconde bande du côté des basses fréquences. Dans le cas de la pyridine, elle-même, ces bandes d'absorption se situent à 1580 cm^{-1}, 1570 cm^{-1} et 1485 cm^{-1} (3). Nous avons pu identifier ces trois raies dans les spectres que nous avons étudiés.

- Région 1240 à 1255 cm^{-1}.

Bande de forte intensité due aux vibrations de déformation du C-H.

- Région 1005 à 1080 cm^{-1}.

Doublet de raies dû aux vibrations du noyau pyridinique.

- Région 780 à 785 cm^{-1}.

Bande de forte intensité due à la vibration de déformation du C-H.

Ces résultats sont groupés dans le tableau IV.

Remarque générale.

Liaison C-S et S-CH_3.

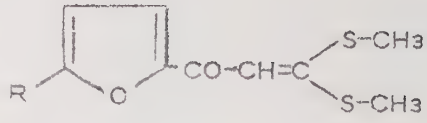
Les bandes caractéristiques de ces liaisons se trouvent respectivement entre 600 et 700 cm^{-1} et 685 et 705 cm^{-1} (4), c'est à dire à la limite des possibilités de notre appareil. De plus, elles sont faibles et leur position est assez variable. Nous n'avons pas trouvé de relations entre les spectres des divers composés étudiés dans ce domaine.

II - DITHIOLETHIONES.

On possède peu de renseignements sur les spectres infra-rouge des dithiolethiones. En effet la position de la bande d'absorption due à la vibration du groupement thiocarbonyle n'est pas nettement établie. Cependant l'étude des spectres d'un certain nombre de dithiolones a permis de situer la bande d'absorption du groupement carbonyle de ces composés entre 1630 et 1670 cm^{-1} (38). Ceci permet, en tenant compte de la valeur du rapport

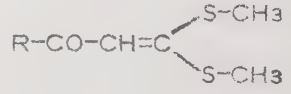
$$\frac{\nu\ CO}{\nu\ CS}$$

TABLEAU III



R	C=O	C=C	Noyau furanne.	Noyau furanne	C-H déforma-tion	C-H déforma-tion	C-H déforma-tion	Noyau furanne
H	1670(8)	-	1580(2)	1505(7)	1269(8)	1082(4)	1022(6)	782(8)
CH_3	1617(7)	1600(3)	1585(2)	1504(7)	1258(7)	1098(6)	1029(6)	782(7) 792(7)

TABLEAU IV



R	C=O	C=C	Interaction entre les vibrations dues au C=C et au C=N			C-H déforma-tion	Noyau pyridine	Noyau pyridine	C-H déforma-tion
	1625(5)	1613(3)	1585(3)	1567(1)	1487(8)	1239(2)	1078(5)	1005(3)	785(5)
	1620(4)	1612(3)	1590(3)	1560(1)	1493(7)	1255(6)	1083(4)	1007(3)	780(6)
	1629(4)	1620(4)	1598(0,5)	1555(3)	1492(4)	1245(6)	1080(1)	1005(2)	782(5)

de prévoir une absorption du groupement thiocarbonyle dans la région 1150-1250 cm^{-1}.

Nous avons pu identifier dans les spectres étudiés deux bandes d'intensité moyenne vers 1220 cm^{-1} et 1190 cm^{-1}.

R. MECKE, R. MECKE et A. LUTTRINGHAUS (33) ont étudié la position de la bande d'absorption du groupement thiocarbonyle de quatre dithiolethiones. Ils situent cette bande entre 1152 et 1175 cm^{-1}.

D'autre part, Y. MOLLIER (34) propose la valeur 1175 cm^{-1} pour la position de la bande d'absorption du thiocarbonyle de la (diméthyl-4,5 thiényl-2)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. Le groupement carbonyle de la dithiolone correspondante absorbant à 1632 cm^{-1} (32).

Nous pensons pouvoir proposer, pour les spectres étudiés, une absorption due au groupement thiocarbonyle dans la région 1170 à 1195 cm^{-1}.

Nous avons également pu caractériser les bandes d'absorption dues aux différents noyaux hétérocycliques substituant en position 5 le cycle dithiolique. Les positions de ces bandes correspondent à celles identifiées dans le cas des bis(méthylthio) propénones.

Ces résultats sont résumés dans les tableaux V, VI et VII.

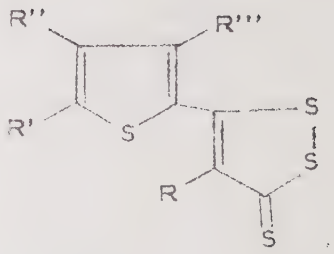
Remarque générale.

Liaisons C-S et S-S.

Les bandes caractéristiques de ces liaisons se trouvent respectivement entre 600 et 700 cm^{-1} et entre 500 et 600 cm^{-1} (4). Comme nous l'avons signalé précédemment, elles se trouvent en dehors des possibilités de notre appareil.

Nous reproduisons dans les pages suivantes quelques spectres caractéristiques des composés étudiés.

TABLEAU V



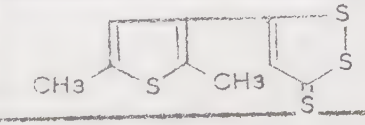
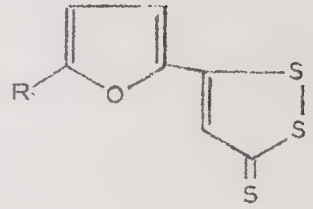
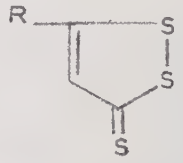
R	R'	R''	R'''	Noyau thiophène	C-H valence	C-H déformation	C=S	C-H déformation		Noyau thiophène
H	H	H	H	1535(7)	1417(4)	1257(3)	1194(7)	1059(3)		822(4)
H	Cl	H	H	1544(7)	1474(Ep)	1240(4)	1190(6)	1073(2)	1030(2)	821(3)
H	CH_3	H	H	1546(4)	1456(3)	1246(2)	1192(5)	1052(2)		815(2)
H	C_2H_5	H	H	1540(6)	1422(2)	1245(3)	1190(2)	1069(2)		817(2)
H	H	CH_3	CH_3	1550(1)	1442(3)	1252(0,5)	1181(2)	1032(2)		850(1)
CH_3	H	H	H	1526(5)	1420(4)	1242(2)	1187(2)	1080(2)	1025(6)	823(2)
CH_3	CH_3	H	H	1542(2)	1427(1)	1242(3)	1169(5)	1068(0,5)	1043(8)	850(3)
CH_3	H	CH_3	CH_3	1560(5)	1430(3)	1237(5)	1181(4)	1065(7)	1040(4)	862(5)
C_2H_5	H	H	H	1537(4)	1420(3)	1236(2)	1187(2)	1078(5)	1047(3)	830(2)
C_8H_{17}	H	H	H	1535(8)	1421(5)	1235(3)	1190(2)	1070(2)	1037(Ep)	830(4)
				1555(1)	1455(2)	1220(2)	1195(6)	1075(0,5	1045(0,5)	816(4)

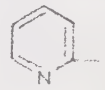
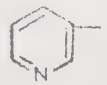
TABLEAU VI

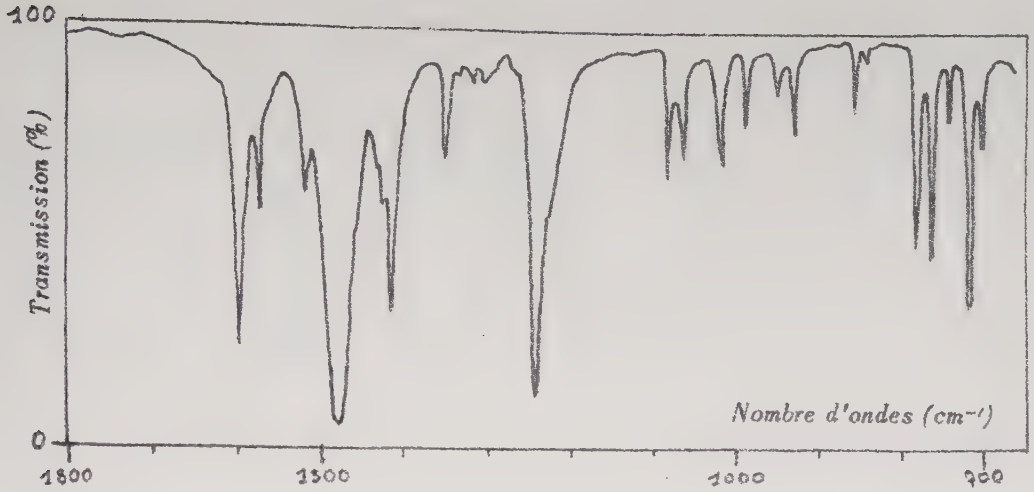


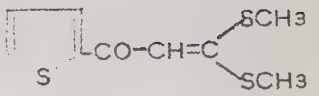
R	Noyau furanne	Noyau furanne	C–H déformation	C=S	C–H déformation
H	1595(4)	1508(8)	1277(2)	1180(5)	1040(2)
CH_3	1595(2)	1493(7)	1257(7)	1190(7)	1035(2)

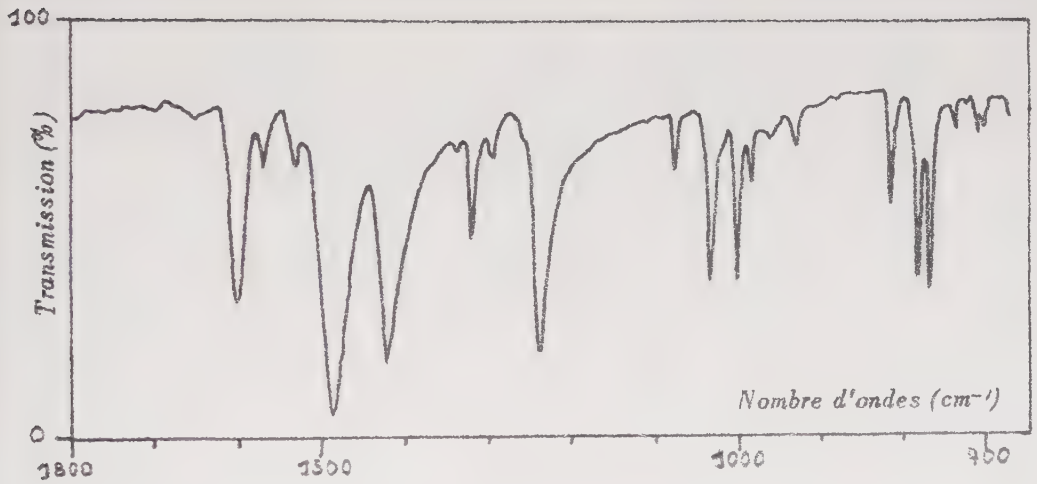
TABLEAU VII

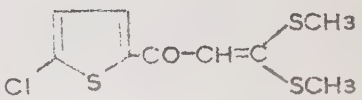


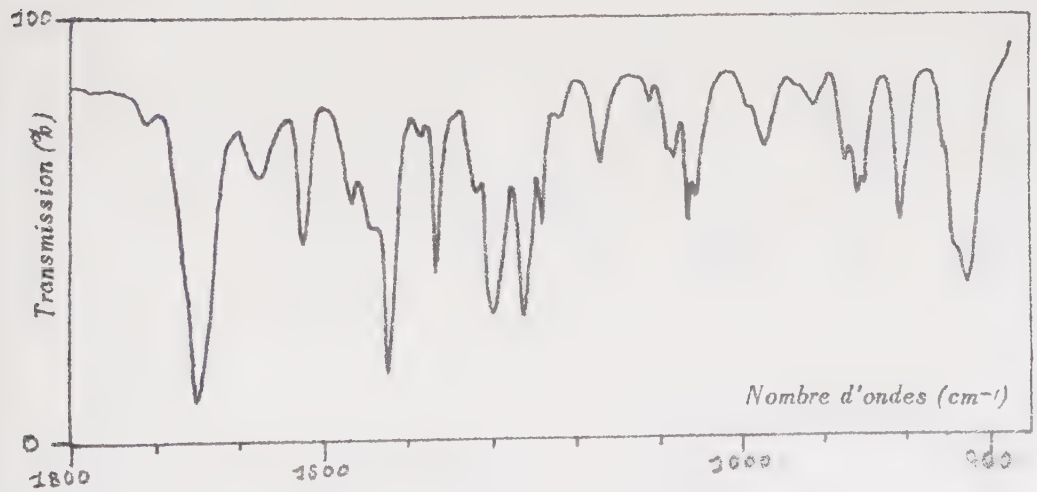
R	Interactions entre les vibrations dues au C=C et au C=N			C–H déformation	C=S	Noyau pyridine	C–H déformation
	1590(1)	1575(2)	1470(3)	1242(1)	1195(4)	1032(7)	805(4)
	1590(2)	1576(1)	1474(5)	1247(1)	1193(4)	1037(3)	776(6)

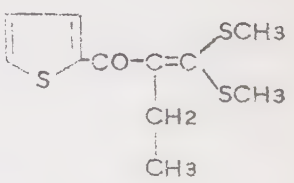

100
Transmission (%)
0
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1800
1500
1000
900

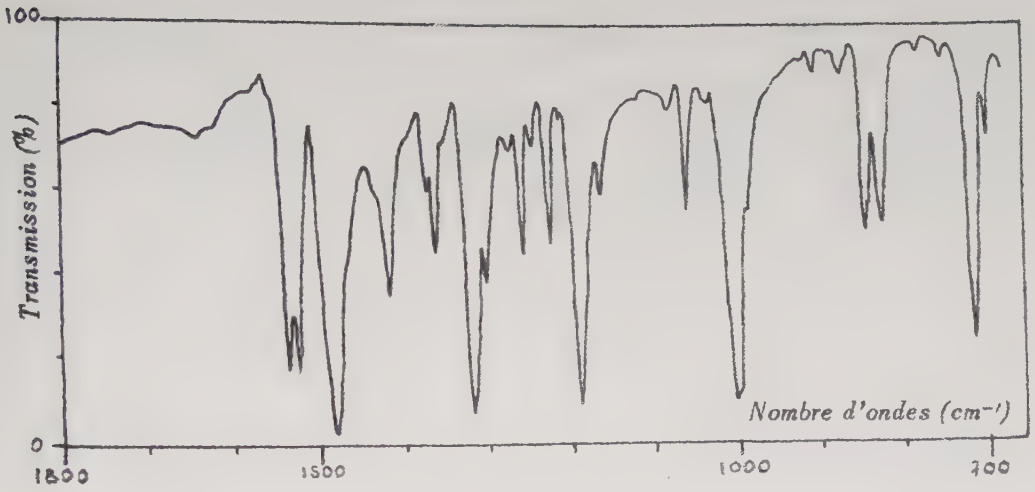

SCH3
CO-CH=C
S
SCH3

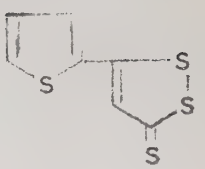

100
Transmission (%)
0
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1800
1500
1000
900

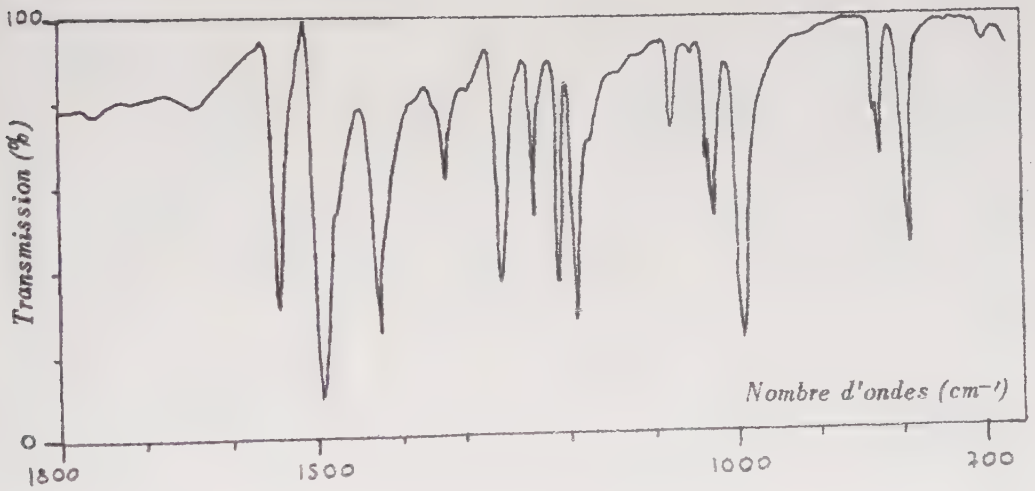

SCH3
CO-CH=C
Cl
S
SCH3

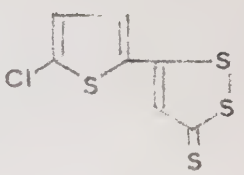

100
Transmission (%)
0
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1800
1500
1000
900

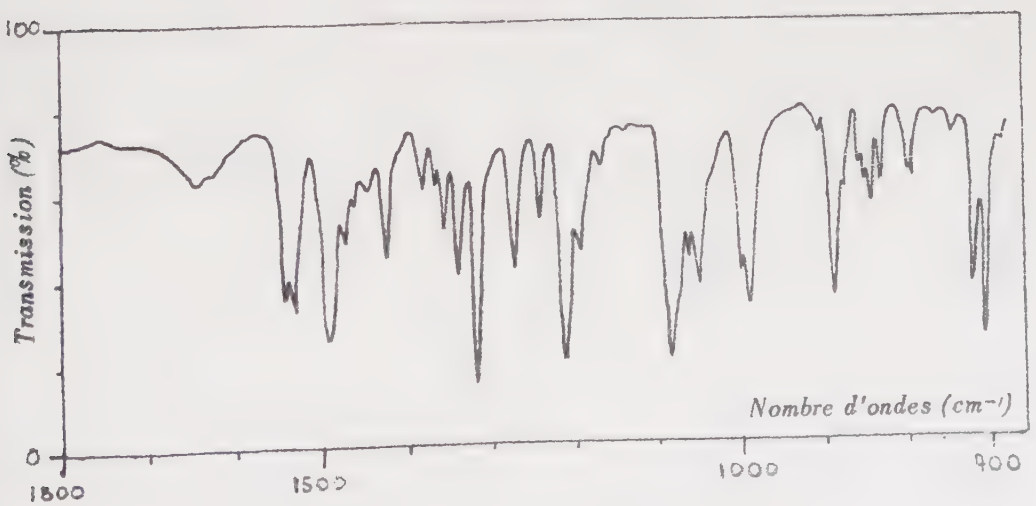

SCH3
CO-C=C
S
SCH3
CH2
CH3

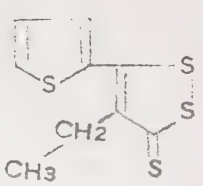

100
Transmission (%)
0
1800
1500
1000
700
Nombre d'ondes (cm⁻¹)

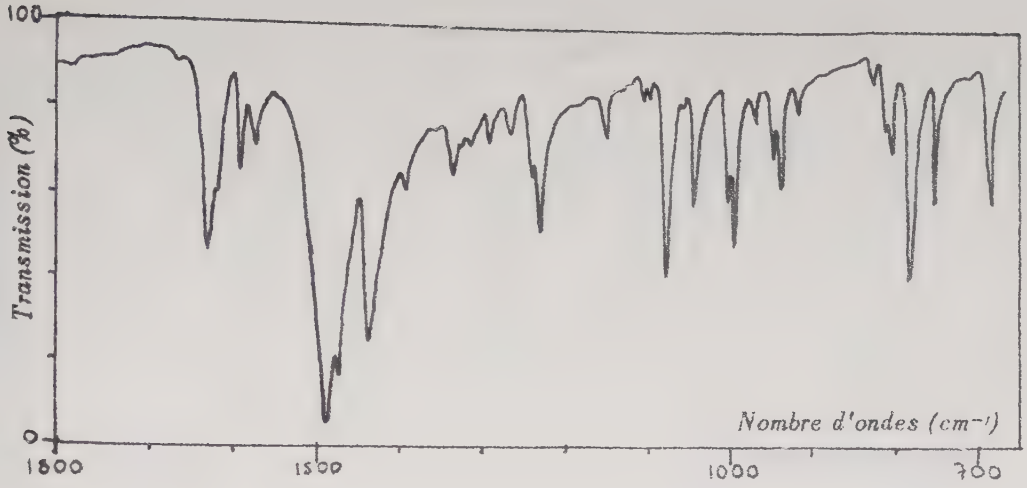

S
S
S
S
S

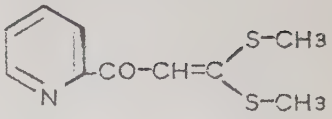

100
Transmission (%)
0
1800
1500
1000
700
Nombre d'ondes (cm⁻¹)

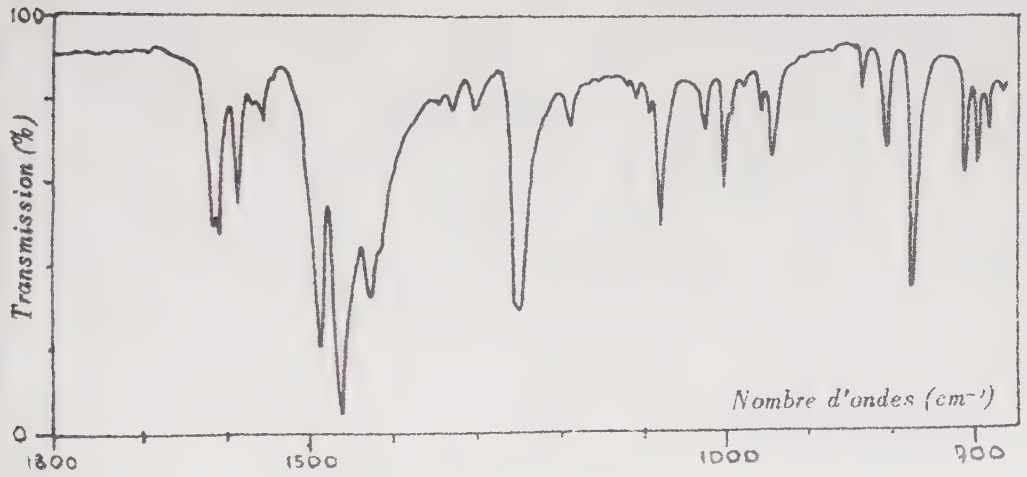

Cl
S
S
S
S

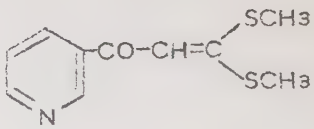

100
Transmission (%)
0
1800
1500
1000
700
Nombre d'ondes (cm⁻¹)

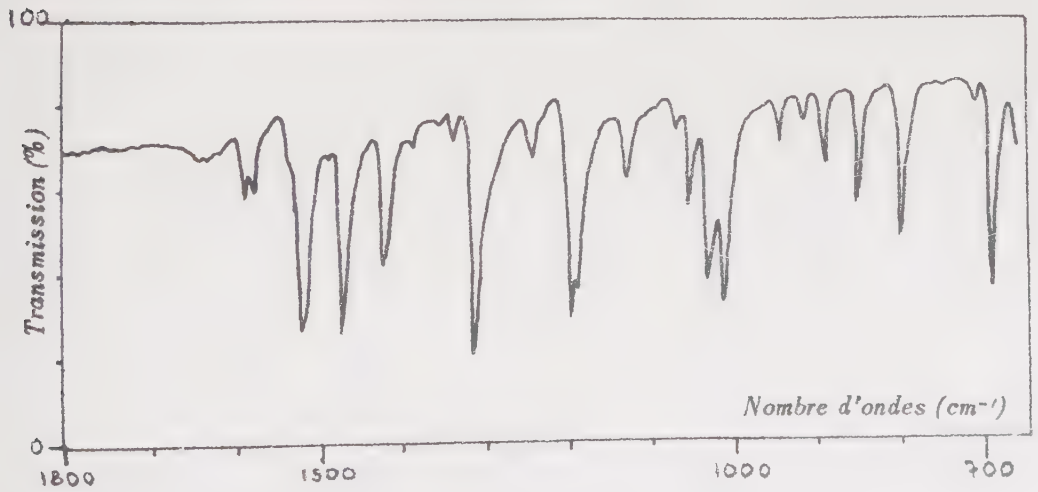

S
S
S
CH2
CH3
S

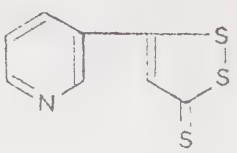

100
Transmission (%)
0
1800
1500
1000
700
Nombre d'ondes (cm⁻¹)

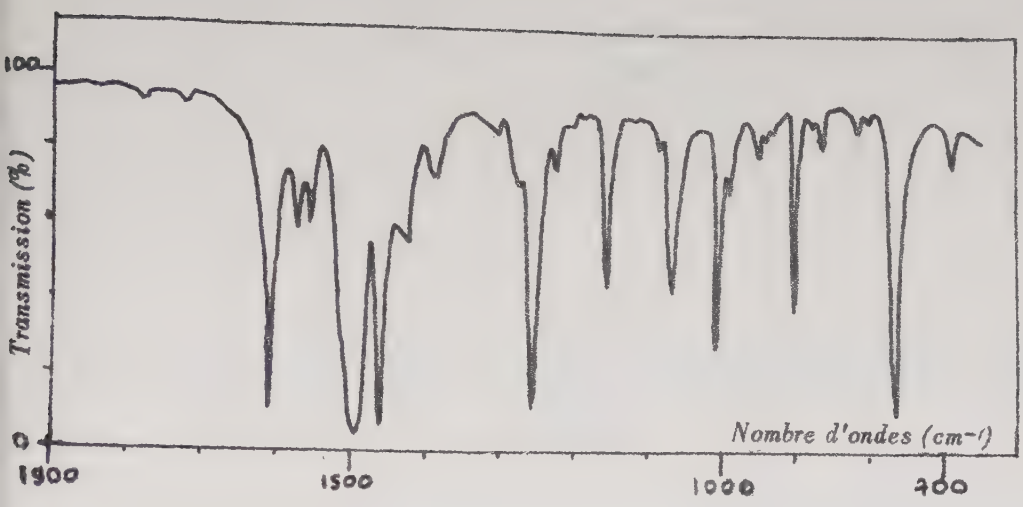

S-CH3
CO-CH=C
S-CH3
N

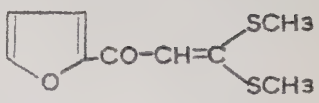

100
Transmission (%)
0
1800
1500
1000
700
Nombre d'ondes (cm⁻¹)

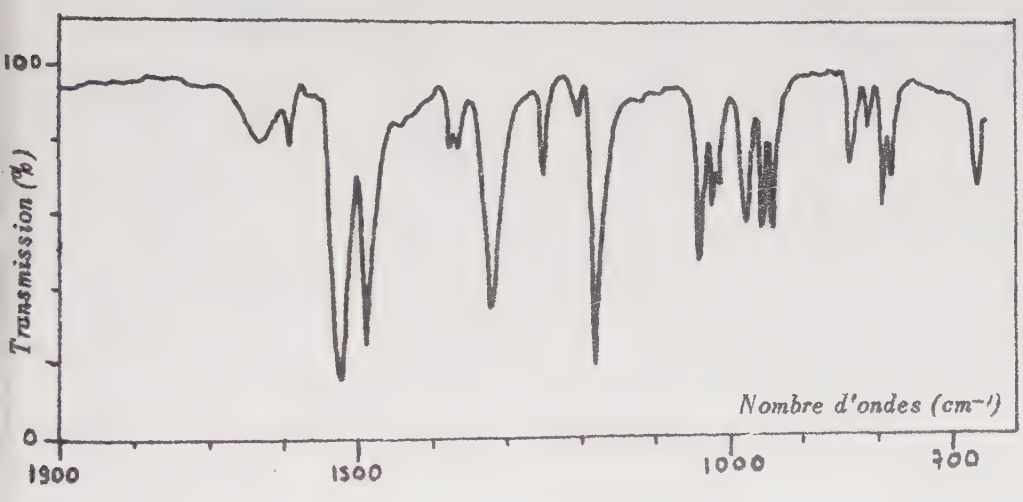

SCH3
CO-CH=C
SCH3
N

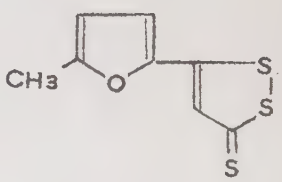

100
Transmission (%)
0
1800
1500
1000
700
Nombre d'ondes (cm⁻¹)

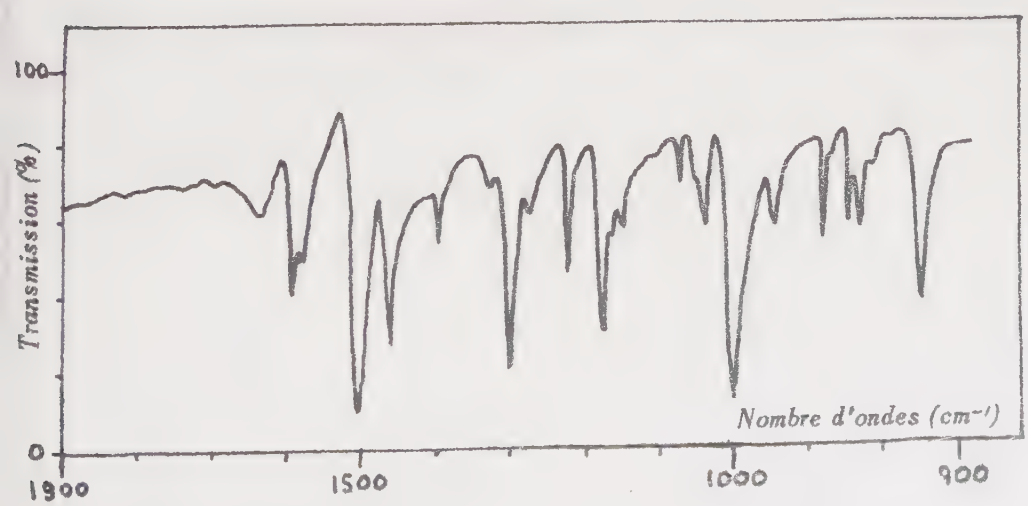

S
S
S
N

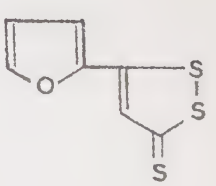

100
Transmission (%)
0
1900
1500
1000
700
Nombre d'ondes (cm⁻¹)


SCH3
CO-CH=C
O
SCH3


100
Transmission (%)
0
1900
1500
1000
700
Nombre d'ondes (cm⁻¹)


CH3
O
S
S
S


100
Transmission (%)
0
1900
1500
1000
900
Nombre d'ondes (cm⁻¹)


O
S
S
S

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons étudié la condensation du sulfure de carbone et de quelques cétones hétérocycliques, en présence d'amylate tertiaire de sodium. Les résultats confirment ceux qui avaient été obtenus dans le cas des cétones aromatiques.

En sulfurant par le pentasulfure de phosphore les dimercaptopropénones et les bis(méthylthio) propénones obtenues, nous avons préparé avec un bon rendement un certain nombre de dithiole-1,2 thiones-3 substituées en position 5 par un radical hétérocyclique : thiophénique, furannique ou pyridinique.

BIBLIOGRAPHIE

1 - L.J. BELLAMY - The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen and C° L^td, London, 2d Edition, 1958, p. 136.

2 - L.J. BELLAMY - Ibid., p. 277 à 282.

3 - L.J. BELLAMY - Ibid., p. 279.

4 - L.J. BELLAMY - Ibid., p. 352 à 354.

5 - B. BOTTCHER et F. BAUER - Ber., 1951, 84, 458.

6 - E. CAMPAIGNE et W.M. LE SUER - J.Amer.Chem.Soc., 1948, 70, 415.

7 - J.M. CONIA - Bull.Soc.Chim., 1950, 537.

8 - A.P. DUNLOP et F.N. PETERS - The Furans, Reinhold Publishing Corp., New-York, 1953, p. 11.

9 - M.W. FARRAR et R. LEVINE - J.Amer.Chem.Soc., 1950, 72, 3695.

10 - E.K. FIELDS - J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 4255.

11 - H.D. HARTOUGH - Thiophene and its Derivatives, 1st Edition, Interscience Publishers Inc., New-York, 1952, p. 115.

12 - H.D. HARTOUGH - Ibid., p. 128.

13 - H.D. HARTOUGH - Ibid., p. 340.

14 - H.D. HARTOUGH - Ibid., p. 342.

15 - H.D. HARTOUGH - Ibid, p. 343.

16 - H.D. HARTOUGH - Ibid, p. 498.

17 - H.D. HARTOUGH - Ibid, p. 500.

18 - H.D. HARTOUGH et L.G. CONLEY - J.Amer.Chem.Soc., 1947, 69, 3096.

19 - H.D. HARTOUGH et A.I. KOSAK - J.Amer.Chem.Soc., 1947, 69, 3093.

20 - H.D. HARTOUGH et A.I. KOSAK - J.Amer.Chem.Soc., 1947, 69, 3098.

21 - J.V. HEID et R. LEVINE - J.Org.Chem., 1948, 13, 409.

22 - A. HIDALGO - C.R.Acad.Sci., 1954, 239, 253.

23 - A.H. HOMEYER (To Mallinckrodt Chemical Works), U.S. 2, 630, 437, Mar.3, 1953.

24 - C. KELBER - Ber., 1910, 43, 1252.

25 - C. KELBER et A. SCHWARZ - Ber., 1911, 44, 1693.

26 - L. LEGRAND et N. LOZAC'H - Bull.Soc.Chim., 1955, 79.

27 - L. LEGRAND et N. LOZAC'H - Bull.Soc.Chim., 1956, 1130.

28 - L. LEGRAND, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H - Bull.Soc.Chim., 1953, 327.

29 - N. LOZAC'H - Bull.Soc.Chim., 1949, 840.

30 - N. LOZAC'H - Record of Chemical Progress, Detroit U.S.A., 1959, 20, 23.

31 - N. LOZAC'H et Y. MOLLIER - Bull.Soc.Chim., 1950, 1243.

32 - N. LOZAC'H et Y. MOLLIER - Bull.Soc.Chim., 1959, 1398.

33 - R. MECKE, R. MECKE et A. LUTTRINGHAUS - Z. Naturforschg., 10 b, 367,(1955).

34 - Y. MOLLIER - Communication privée.

35 - Organic Syntheses, Collective Volume II, 5th printing, John Wiley and Sons Inc., New York, p. 8.

36 - H.M. RANDALL, R.G. FOWLER, N. FUSON et J.R. DANGL - Infrared Determination of Organic Structures, D. Van Nostrand Company Inc., New York, p. 61.

37 - P. RAOUL et J. VIALLE - Bull.Soc.Chim., 1959, 1670.

38 - P. RAOUL - Thèse Ingénieur-Docteur, Caen, 1960, p. 54.

39 - A.F. SHEPARD, A.L. HENNE et THOS. MIDGLEY, Jr - J.Amer.Chem.Soc., 1934, 56, 1355.

40 - R.S. SPINDT, D.R. STEVENS et W.E. BALDWIN - J.Amer.Chem.Soc., 1951, 73, 3693.

41 - J. TESTE et N. LOZAC'H - Bull.Soc.Chim., 1954, 492.

42 - J. TESTE et N. LOZAC'H - Bull.Soc.Chim., 1955, 437.

43 - A. THUILLIER et J. VIALLE - Bull.Soc.Chim., 1959, 1398.

44 - A. THUILLIER et J. VIALLE, à paraître.

45 - G. VAVON, R. DULOU et N. LOZAC'H - Manipulations de Chimie Organique, Masson et Cie, Paris 1946, p. 11.

INDEX

		Page
$C_7H_3ClS_4$	(Chloro-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	22
$C_7H_3BrS_4$	(Bromo-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	22
$C_7H_3IS_4$	(Iodo-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	22
$C_7H_4OS_3$	(Furyl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	33
$C_7H_4S_4$	(Thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	9
$C_7H_6OS_3$	Dimercapto-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1	6
$C_8H_5NS_3$	(Pyridyl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	34
	(Pyridyl-3)-5 dithiole-1,2 thione-3	35
	(Pyridyl-4)-5 dithiole-1,2 thione-3	35
$C_8H_6OS_3$	(Méthyl-5 furyl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	34
	Méthyl-4 (furyl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	34
$C_8H_6S_4$	Méthyl-4 (thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	23
	(Méthyl-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	22
$C_8H_8O_3S$	Thénoylacétate de méthyle	7
$C_9H_7ClOS_3$	Ethylènedithio-3,3 (chloro-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	19
$C_9H_7BrOS_3$	Ethylènedithio-3,3 (bromo-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	19
$C_9H_7IOS_3$	Ethylènedithio-3,3 (iodo-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	19
$C_9H_8OS_3$	Ethylènedithio-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1	8
	Méthyl-4 (méthyl-5 furyl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	34
$C_9H_8O_2S_2$	Ethylènedithio-3,3 (furyl-2)-1 propène-2 one-1	31

$C_9H_8S_4$	Méthyl-4 (méthyl-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	23
	(Diméthyl-3,4 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	23
	(Diméthyl-2,5 thiényl-3)-5 dithiole-1,2 thione-3	23
	Ethyl-4 (thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	24
	(Ethyl-5 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	23
$C_9H_9ClOS_3$	Bis(méthylthio)-3,3 (chloro-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	14
$C_9H_9BrOS_3$	Bis(méthylthio)-3,3 (bromo-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	15
$C_9H_9IOS_3$	Bis(méthylthio)-3,3 (iodo-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	15
$C_9H_{10}OS_3$	Bis(méthylthio)-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1	6
$C_9H_{10}O_2S_2$	Bis(méthylthio)-3,3 (furyl-2)-1 propène-2 one-1	27
$C_9H_{12}OS$	Diméthyl-3,4 propionyl-2 thiophène	13
$C_{10}H_9NOS_2$	Ethylènedithio-3,3 (pyridyl-2)-1 propène-2 one-1	32
	Ethylènedithio-3,3 (pyridyl-3)-1 propène-2 one-1	33
	Ethylènedithio-3,3 (pyridyl-4)-1 propène-2 one-1	33
$C_{10}H_{10}OS_3$	(Triméthylènedithio)-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1	8
	Ethylènedithio-3,3 (méthyl-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	19
$C_{10}H_{10}O_2S_2$	Ethylènedithio-3,3 (méthyl-5 furyl-2)-1 propène-2 one-1	32
	Ethylènedithio-3,3 (furyl-2)-1 méthyl-2 propène-2 one-1	32
$C_{10}H_{10}S_4$	Méthyl-4 (diméthyl-3,4 thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	24
$C_{10}H_{11}NOS_2$	Bis(méthylthio)-3,3 (pyridyl-2)-1 propène-2 one-1	28
	Bis(méthylthio)-3,3 (pyridyl-3)-1 propène-2 one-1	28
	Bis(méthylthio)-3,3 (pyridyl-4)-1 propène-2 one-1	29
$C_{10}H_{12}OS_3$	Bis(méthylthio)-3,3 méthyl-2(thiényl-2)-1 propène-2 one-1	16
	Bis(méthylthio)-3,3 (méthyl-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	15
$C_{10}H_{12}O_2S_2$	Bis(méthylthio)-3,3 (méthyl-5 furyl-2)-1 propène-2 one-1	28
	Bis(méthylthio)-3,3 (furyl-2)-1 méthyl-2 propène-2 one-1	28

$C_{10}H_{15}N_3OS$	Semicarbazone du diméthyl-3,4 propionyl-2 thiophène	13
$C_{11}H_{12}OS_3$	Ethylènedithio-3,3 (éthyl-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	20
	Ethylènedithio-3,3 (diméthyl-3,4 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	20
	Ethylènedithio-3,3 (diméthyl-2,5 thiényl-3)-1 propène-2 one-1	20
$C_{11}H_{12}O_2S_2$	Ethylènedithio-3,3 (méthyl-5 furyl-2)-1 méthyl-2 propène-2 one-1	32
$C_{11}H_{14}OS_3$	Bis(méthylthio)-3,3 méthyl-2 (méthyl-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	16
	Bis(méthylthio)-3,3 (diméthyl-3,4 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	15
	Bis(méthylthio)-3,3 (diméthyl-2,5 thiényl-3)-1 propène-2 one-1	16
	Bis(méthylthio)-3,3 éthyl-2 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1	16
	Bis(méthylthio)-3,3 (éthyl-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	15
$C_{11}H_{14}O_2S_2$	Bis(méthylthio)-3,3 (méthyl-5 furyl-2)-1 méthyl-2 propène-2 one-1	28
$C_{12}H_{16}OS_3$	Bis(méthylthio)-3,3 méthyl-2 (diméthyl-3,4 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	16
$C_{15}H_{18}O_5S_3$	Bis(éthoxycarbonylméthylthio)-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1	7
$C_{15}H_{20}S_4$	Octyl-4 (thiényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	24
$C_{17}H_{28}OS_3$	Bis(méthylthio)-3,3 octyl-2 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1	17
$C_{24}H_{14}O_3S_3$	Bis(benzoylthio)-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1	8
$C_{21}H_{17}ClOS_3$	Bis(benzylthio)-3,3 (chloro-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	17
$C_{21}H_{17}BrOS_3$	Bis(benzylthio)-3,3 (bromo-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	17
$C_{21}H_{17}IOS_3$	Bis(benzylthio)-3,3 (iodo-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	17
$C_{21}H_{18}OS_3$	Bis(benzylthio)-3,3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1	7
$C_{21}H_{18}O_2S_2$	Bis(benzylthio)-3,3 (furyl-2)-1 propène-2 one-1	29
$C_{22}H_{19}NOS_2$	Bis(benzylthio)-3,3 (pyridyl-2)-1 propène-2 one-1	30
	Bis(benzylthio)-3,3 (pyridyl-3)-1 propène-2 one-1	31
	Bis(benzylthio)-3,3 (pyridyl-4)-1 propène-2 one-1	31

$C_{22}H_{20}OS_3$	Bis(benzylthio)-3,3 (méthyl-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	18
$C_{22}H_{20}O_2S_2$	Bis(benzylthio)-3,3 (furyl-2)-1 méthyl-2 propène-2 one-1	30
	Bis(benzylthio)-3,3 (méthyl-5 furyl-2)-1 propène-2 one-1	29
$C_{23}H_{22}OS_3$	Bis(benzylthio)-3,3 (diméthyl-3,4 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	18
	Bis(benzylthio)-3,3 (diméthyl-2,5 thiényl-3)-1 propène-2 one-1	18
	Bis(benzylthio)-3,3 (éthyl-5 thiényl-2)-1 propène-2 one-1	18
$C_{23}H_{22}O_2S_2$	Bis(benzylthio)-3,3 (méthyl-5 furyl-2)-1 méthyl-2 propène-2 one-1	30

VU
Le Président du Jury,

N. LOZAC'H

VU
Le Doyen,

N. LOZAC'H

VU et PERMIS d'IMPRIMER
Caen, le
Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université,

P. DAURE